

Our Ref.:
KON- 1818

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
K. Nakamura, et al :
Serial No.: : 600 Third Avenue
New York, NY 10016
Filed: Concurrently herewith :
For: SILVER SALT PHOTO THERMOGRAPHIC DRY IMAGING
MATERIAL :
- - - - -x

September 8, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Donald C. Lucas

MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2002-265415 filed September 11, 2002.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-265415

[ST.10/C]:

[JP2002-265415]

出 願 人

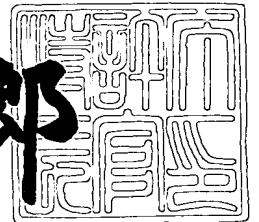
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044997

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2493357

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 502
G03C 1/06

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 中村 和明

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 福坂 潔

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 岩本 良平

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 三浦 紀生

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

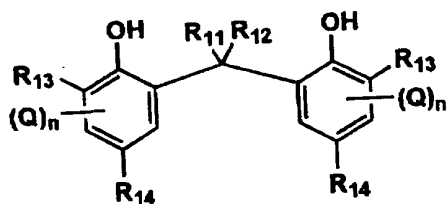
【発明の名称】 銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

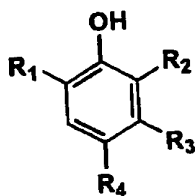
【請求項1】 非感光性有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、ヒンダードフェノール及びバインダを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀イオン還元剤が下記一般式（1）で表される化合物であって、かつ該ヒンダードフェノールが下記一般式（2）で表される化合物であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



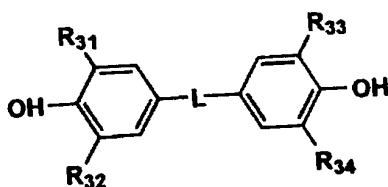
〔一般式（1）中、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に水素原子、3～10員の非芳香族環状基又は5～6員の芳香族環状基を表す。ただし、 R_{11} と R_{12} が同時に水素原子となることはない。 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 Q はベンゼン環上に置換可能な基を表し、 n は0～2の整数を表す。 Q が複数の場合、各々の Q は同じでも異なっても良

い。一般式(2)中、 R_1 は置換若しくは無置換のアルキル基を表す。 R_2 は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアシルアミノ基を表す。 R_3 は水素原子、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表す。 R_4 はベンゼン環上に置換可能な基を表す。]

【請求項2】 前記一般式(2)で表されるヒンダードフェノールが、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化2】

一般式(3)



[式中、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} は各々独立に炭素数1~20のアルキル基を表す。 L は-S-基又は-CHR₃₅-基を表す。 R_{35} は水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数1~20のアルキル基を表す。]

【請求項3】 前記一般式(1)で表される銀イオン還元剤の R_{11} が、5員の芳香族ヘテロ環状基であり、かつ R_{12} が水素原子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項4】 前記一般式(1)で表される銀イオン還元剤の R_{14} が、2-ヒドロキシエチル基であること特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項5】 前記一般式(1)で表される銀イオン還元剤の R_{13} が、第3級アルキル基であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項6】 前記一般式(1)で表される化合物に対する前記一般式(2)で表される化合物の添加量比(モル比)が、0.001~0.2であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージン

グ材料。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に、レーザ光走査露光機を用いて露光を行って画像記録することを特徴とする画像記録方法。

【請求項8】 請求項1～6のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の画像形成方法において、熱現像した後の該銀塩光熱写真ドライイメージング材料の色相角 h_{ab} (JIS Z 8729規格) が、 $180^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療や印刷製版の分野ではレーザ・イメージャーやレーザ・イメージセッターのような効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる光熱写真材料に関する技術が必要とされている。

【0003】

上述の技術としては、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許第3,152,904号明細書、同3,457,075号明細書及びD. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例えば、有機

銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、画像露光後、高温(例えば、80℃以上)に加熱し、還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。また、米国特許第2,910,377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献にも開示されている。

【0004】

銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、その利便性から、特に医療診断用途に頻繁に用いられるようになってきている。医療診断用画像としては、微細な描写が要求されるため、鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であると共に、加えて、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる傾向にある。しかしながら、この有機銀塩を利用した光熱画像形成システムで純黒調の色調を出すことは難しく、前述の色調剤等で色調を調整しているが、それらによる色調コントロールだけでは十分ではなく、更なる改良が望まれている。

【0005】

この欠点を改良する技術として、特定の還元剤と特定の化合物の組み合わせが開示されている(例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、該方法では、医療診断用画像としては、決して満足できる画像品質であるとはいえず、また画像の色味や濃度が保存時の光や熱の作用により変化しやすい点、かぶりが高く、最高濃度が低い点、レーザ走査露光機を用いて露光した場合に、発振波長のわずかな変動に対して有意に出力画像の濃度が変動してしまう点等、重大な不具合点を有しており、更なる改良が求められていた。

【0006】

【特許文献1】

特開2002-169246号公報(第1頁)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、銀色調が良好な冷黒調であり、画像の色味、濃度及びカブリが保存時の光や熱の影響により劣化しにくく、低カブリでありながら感度及び最高濃度が高く、レーザ走査露光機を用いて露光した場合に発振波長の差異に対して出力画像の感度及び最高濃度が極めて安定している銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成された。

【0009】

1. 非感光性有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、ヒンダードフェノール及びバインダを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、該銀イオン還元剤が前記一般式(1)で表される化合物であって、かつ該ヒンダードフェノールが前記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0010】

2. 前記一般式(2)で表されるヒンダードフェノールが、前記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする前記1項記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0011】

3. 前記一般式(1)で表される銀イオン還元剤の R_{11} が、5員の芳香族ヘテロ環状基であり、かつ R_{12} が水素原子であることを特徴とする前記1又は2項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0012】

4. 前記一般式(1)で表される銀イオン還元剤の R_{14} が、2-ヒドロキシエチル基であること特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0013】

5. 前記一般式(1)で表される銀イオン還元剤の R_{13} が、第3級アルキル基であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0014】

6. 前記一般式(1)で表される化合物に対する前記一般式(2)で表される化合物の添加量比(モル比)が、0.001～0.2であることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0015】

7. 前記1～6項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に、レーザ光走査露光機を用いて露光を行って画像記録することを特徴とする画像記録方法。

【0016】

8. 前記1～6項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の画像形成方法において、熱現像した後の該銀塩光熱写真ドライイメージング材料の色相角 h_{ab} (JIS Z 8729規格)が、 $180^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ であることを特徴とする画像形成方法。

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の非感光性有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、ヒンダードフェノール及びバインダを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、該銀イオン還元剤が前記一般式(1)で表される化合物であって、かつ該ヒンダードフェノールが前記一般式(2)で表される化合物であることが特徴である。

【0018】

はじめに、前記一般式(1)で表される銀イオン還元剤であるビスフェノール誘導体について説明する。

【0019】

前記一般式(1)において、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に水素原子、3～1

0 員の非芳香族環状基又は 5～6 員の芳香族環状基を表すが、3～10 員の非芳香族環状基の具体例としては、3 員環としては、例えば、シクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4 員環としては、例えば、シクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5 員環としては、例えば、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、テトラヒドロフラニル、ピロリジニル、テトラヒドロチエニル、6 員環としては、例えば、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ピペリジニル、ジオキサニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7 員環としては、例えば、シクロヘプチル、シクロヘプチニル、シクロヘプタジエニル、8 員環としては、例えば、シクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9 員環としては、例えば、シクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10 員環としては、例えば、シクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

【0020】

好ましくは 3～6 員環であり、より好ましくは 5～6 員環であり、最も好ましくは 6 員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。該環は、スピロ原子を介して他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と縮環してよい。また、該環上には、任意の置換基を有することができる。該置換基として具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o -ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、アルケニル基（例えば、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等）、シクロアルケニル基（例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基等）、アルキルチオ基（

例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等）、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N，N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N，N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等）、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等）、アルキルアミノ基（例えば、アミノ基、N，N-ジメチルアミノ基、N，N-ジエチルアミノ基等）、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アルキルアミノカルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等）等が挙げられる。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なっても良い。特に好ましい置換基はアルキル基である。

【0021】

R_{11} 及び R_{12} で表される 5～6 員の芳香族環状基は、芳香族炭素環としては単環でも縮環していてもよく、好ましくは炭素数 6～30 の単環又は二環の芳香族炭素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等）が挙げられるが、好ましく用いられるのは、ベンゼン環である。芳香族ヘテロ環として好ましくは、縮合環を有していてもよい 5～6 員の芳香族ヘテロ環である。更に好ましくは、縮合環を有していてもよい 5 員の芳香族ヘテロ環である。この様なヘテロ環としては、好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール

、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フラジジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピラゾール、チオフェン、フラン、ピロール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはチオフェン、フラン、チアゾールである。上記環は、芳香族環を含む他の環と縮環してよい。また、環上には任意の置換基を有することができる。該置換基としては、前述した 3～10 員の非芳香族環状基上の置換基と同じものを挙げることができる。R₁₁ 及び R₁₂ の最も好ましい組み合わせは、R₁₁ が 5 員の芳香族ヘテロ環基で、R₁₂ が水素原子である。

【0022】

R₁₃ 及び R₁₄ は、各々水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表すが、アルキル基として具体的には、炭素数 1～10 のアルキル基であることが好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エチニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。R₁₃ として好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。更に好ましくは、メチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくは、*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基である。R₁₄ として好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。更に好ましくは、メチル基、2-ヒドロキシエチル基である。

【0023】

R_{13} 及び R_{14} で表されるアリール基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。

【0024】

R_{13} 及び R_{14} で表される複素環基として具体的には、ピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やピペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテロ環基が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していても良く、該置換基としては前述の環上の置換基をあげることができる。

【0025】

R_{13} 及び R_{14} の最も好ましい組み合わせは、 R_{13} が第3級アルキル基（例えば、*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基等）であり、 R_{14} が第1級アルキル基（例えば、メチル基、2-ヒドロキシエチル基等）である。

【0026】

Qはベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1~25のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（例えば、フェニル基等）、複素環基（例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカル

ボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリー
 ルオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンア
 ミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンス
 ルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基
 、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニ
 ル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミ
 ノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニ
 ル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレ
 タン基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、
 シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)
 、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイ
 ル基、シクロヘキサノイル基、ペンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイ
 ル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミ
 ノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、
 シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジ
 ルアミノカルボニル基等)、アミド基(例えば、アセトアミド基、プロピオンア
 ミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、ベンズアミド基等)、スルホニル
 基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、
 シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル
 基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブ
 チルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等
)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキザ
 モイル基等を挙げることができる。また、これらの基は、更にこれらの基で置換
 されていてもよい。 n は0~2の整数を表すが、最も好ましくは n が0の場合で
 ある。 Q が複数の場合、各々の Q は同じでも異なっても良い。

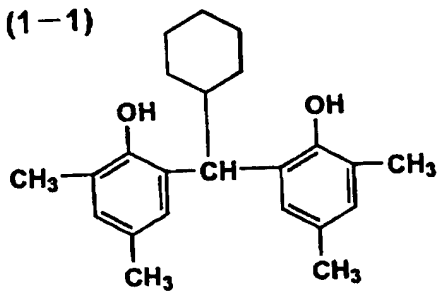
【0027】

以下に、本発明に係る一般式(1)で表される銀イオン還元剤の具体例を列挙
 するが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

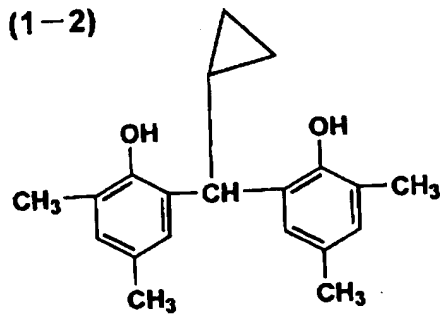
【0028】

【化 3】

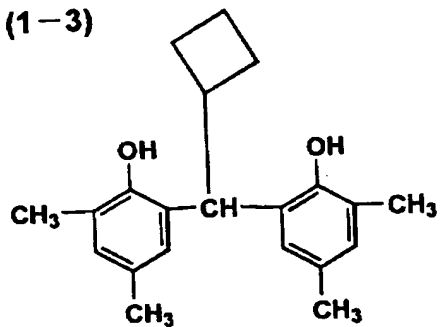
(1-1)



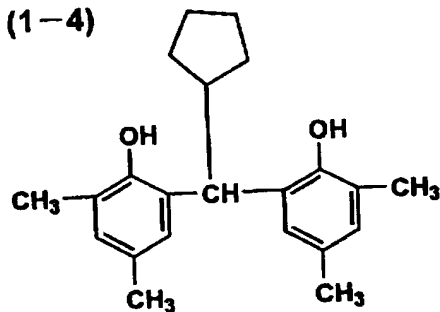
(1-2)



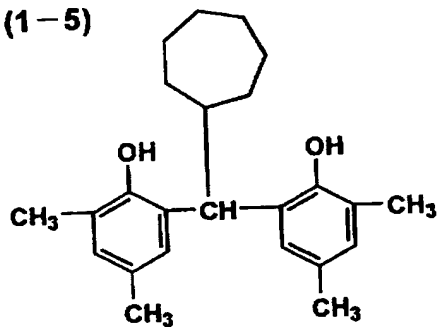
(1-3)



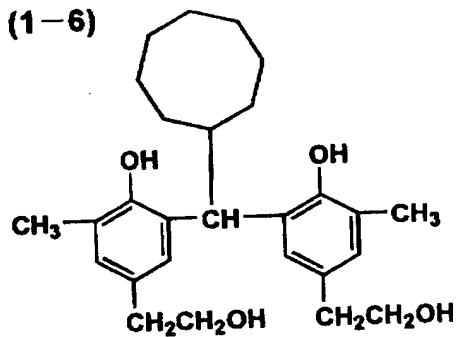
(1-4)



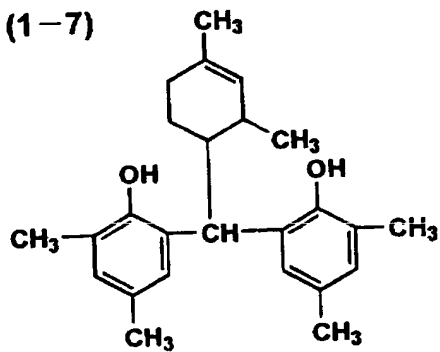
(1-5)



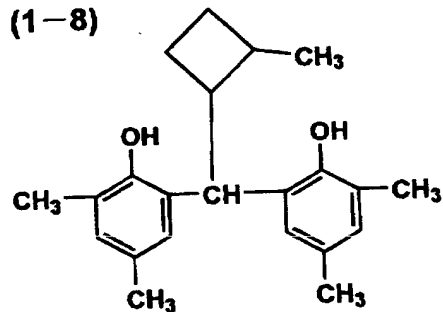
(1-6)



(1-7)



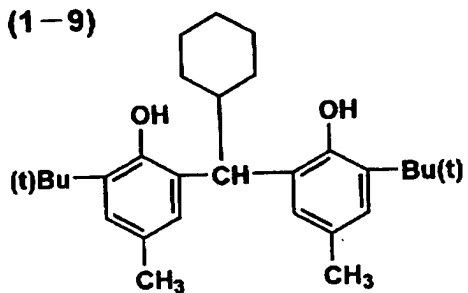
(1-8)



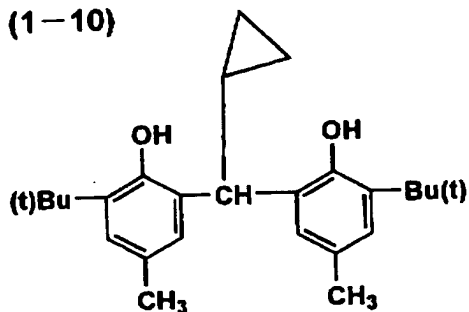
【0029】

【化 4】

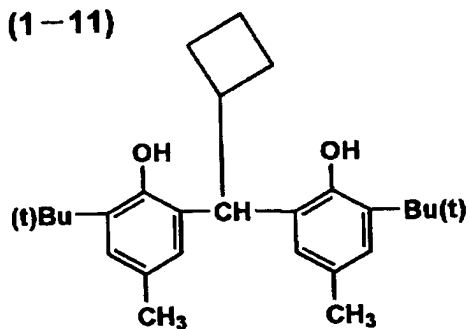
(1-9)



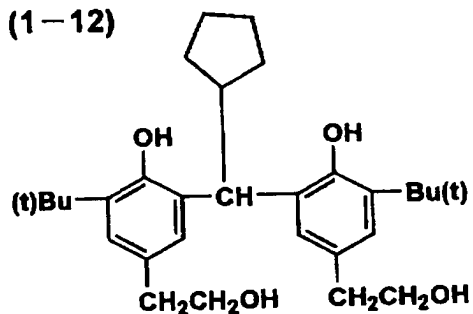
(1-10)



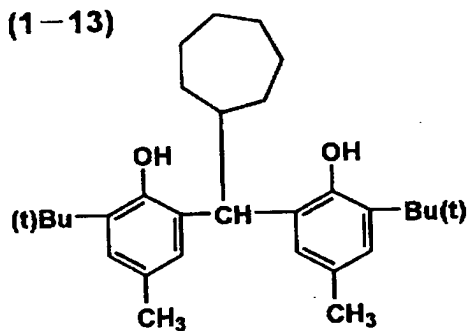
(1-11)



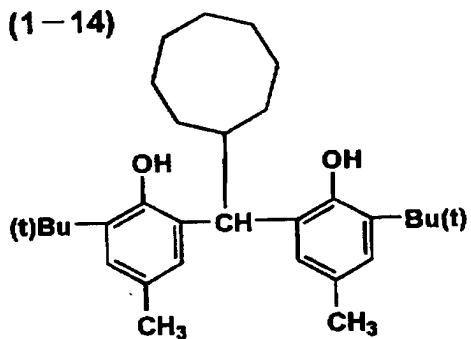
(1-12)



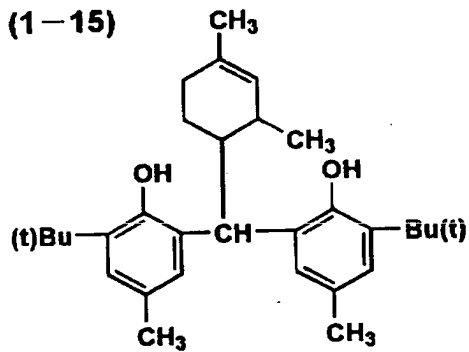
(1-13)



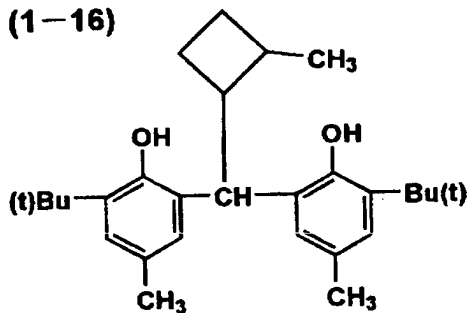
(1-14)



(1-15)



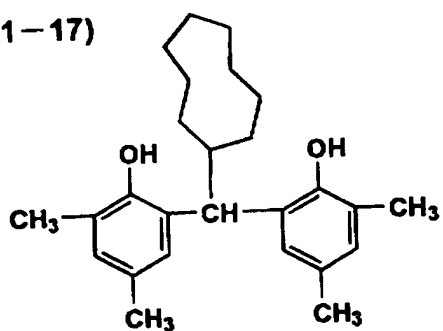
(1-16)



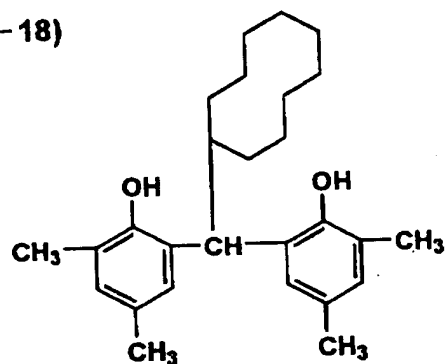
【0030】

【化 5】

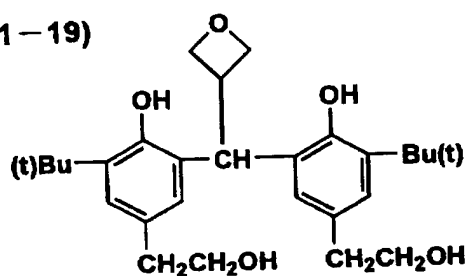
(1-17)



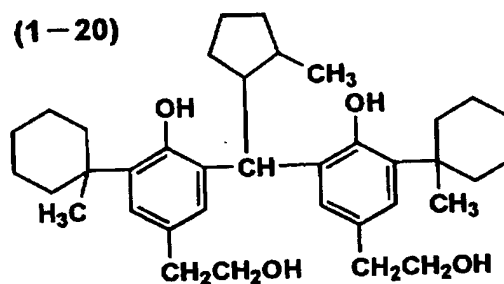
(1-18)



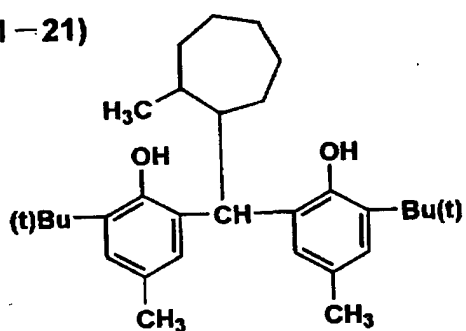
(1-19)



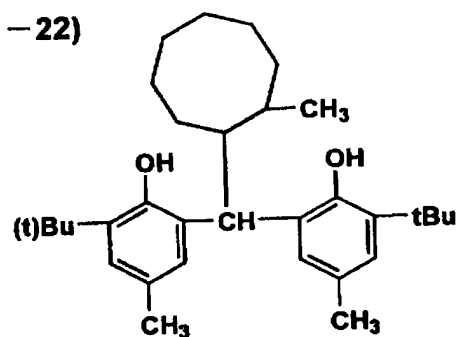
(1-20)



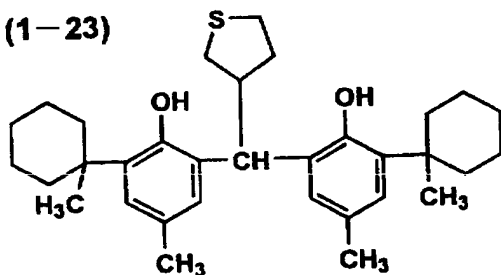
(1-21)



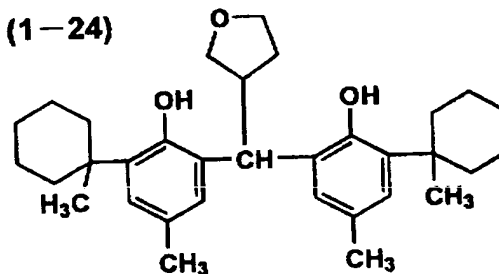
(1-22)



(1-23)



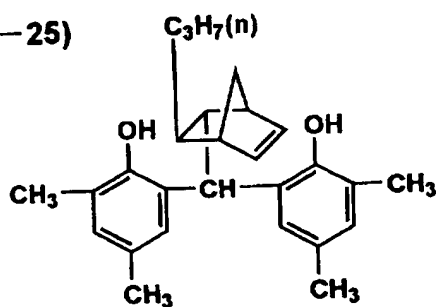
(1-24)



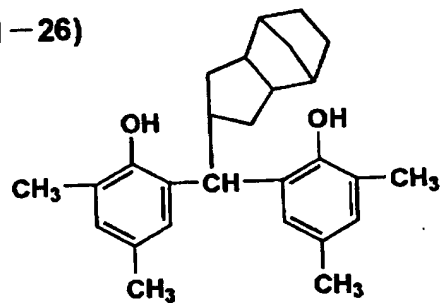
【0031】

【化 6】

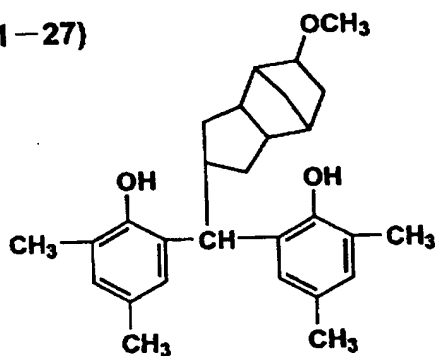
(1-25)



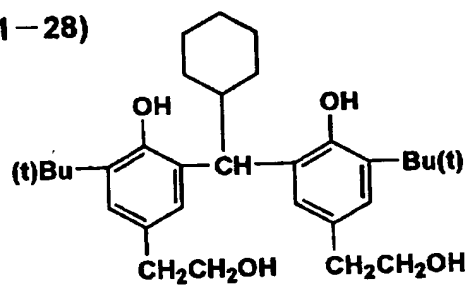
(1-26)



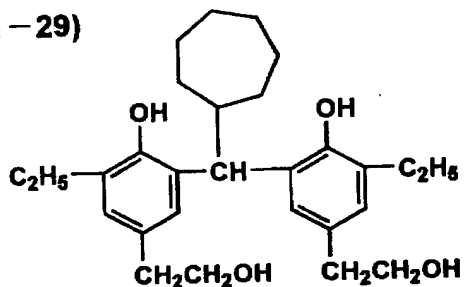
(1-27)



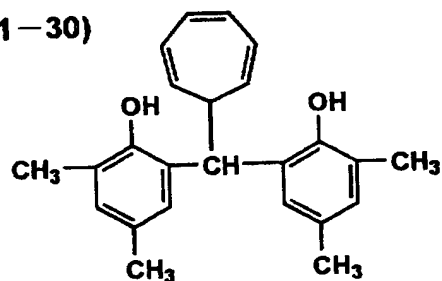
(1-28)



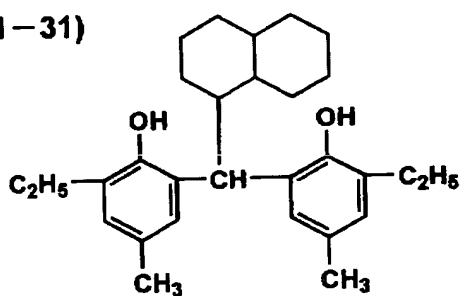
(1-29)



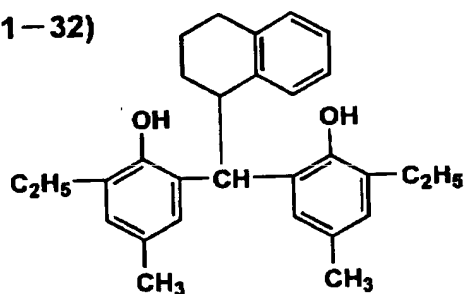
(1-30)



(1-31)



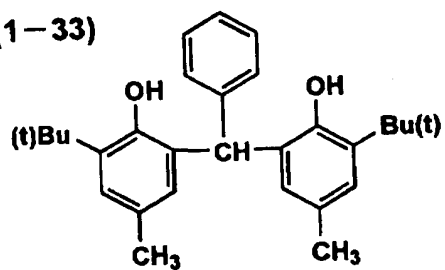
(1-32)



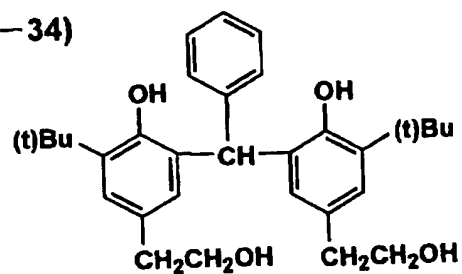
【0032】

【化 7】

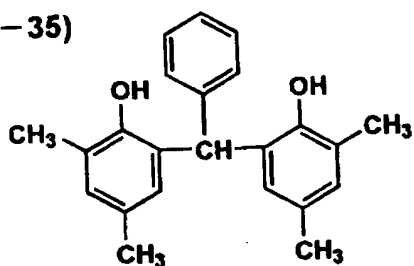
(1-33)



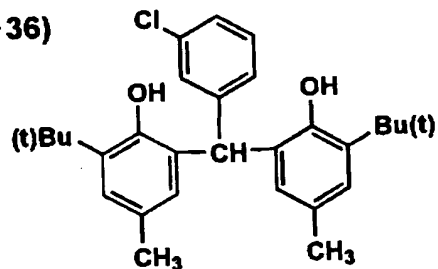
(1-34)



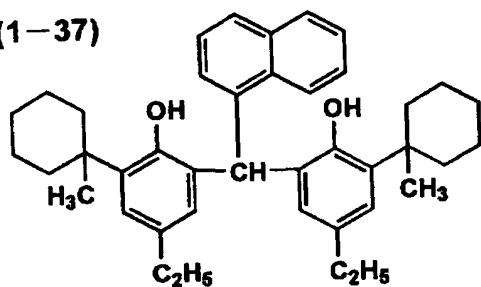
(1-35)



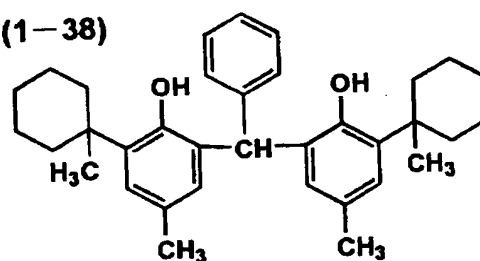
(1-36)



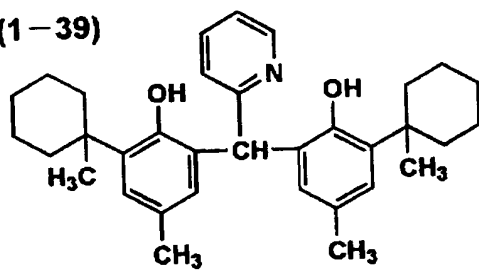
(1-37)



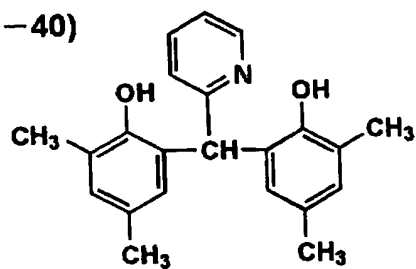
(1-38)



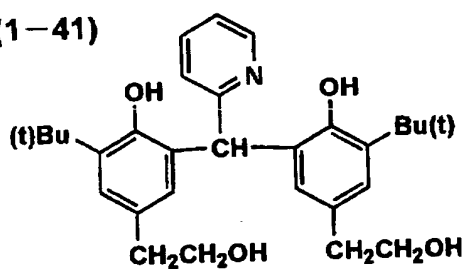
(1-39)



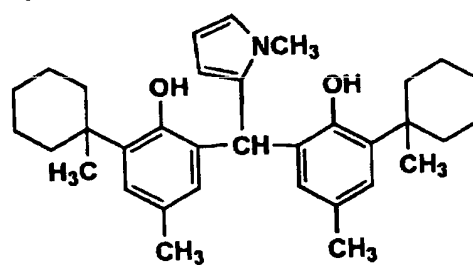
(1-40)



(1-41)

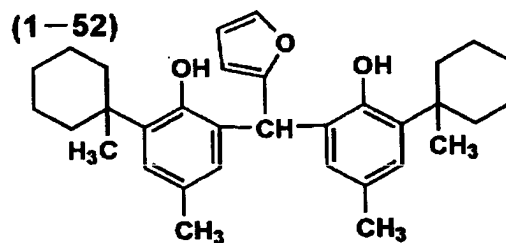
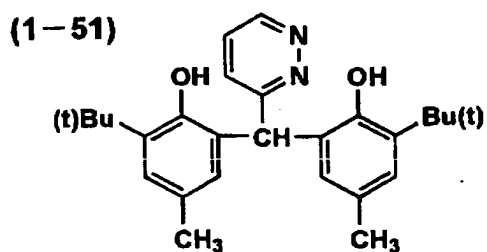
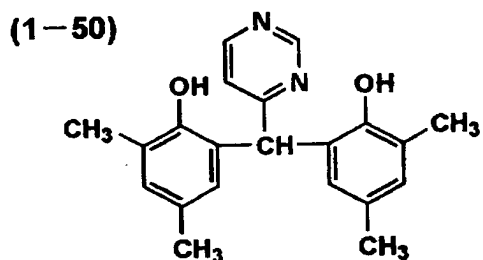
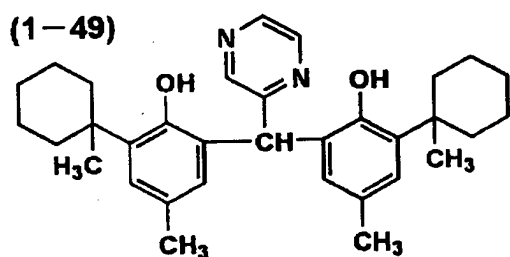
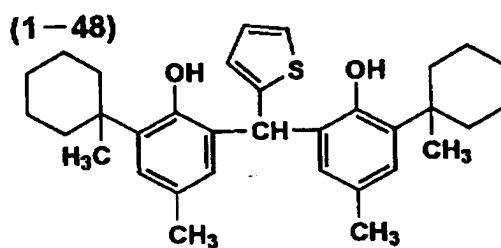
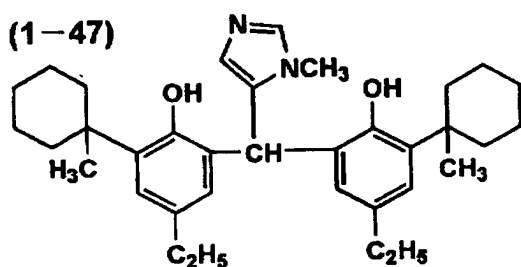
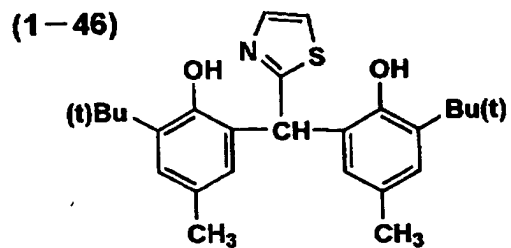
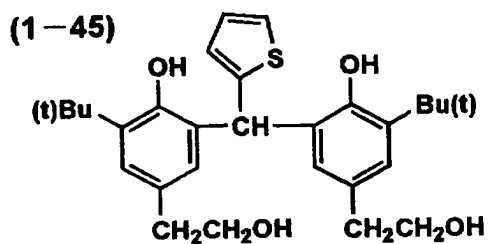
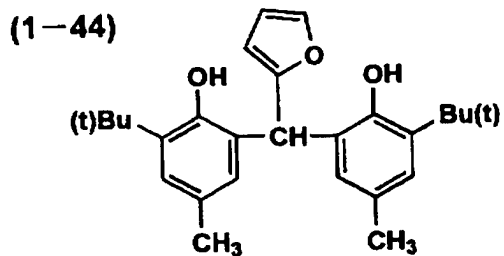
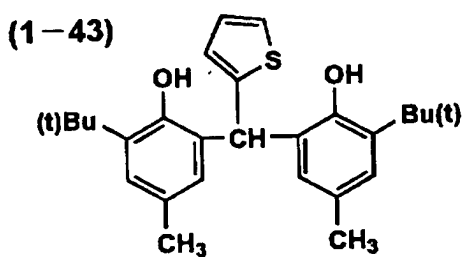


(1-42)



【0033】

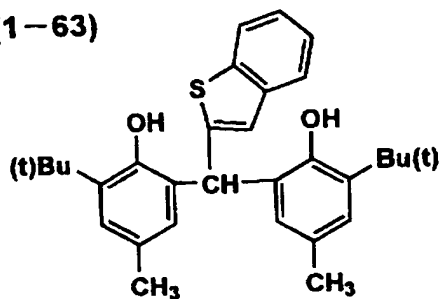
【化 8】



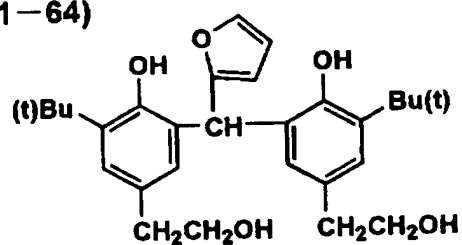
【 0 0 3 4 】

【化 9】

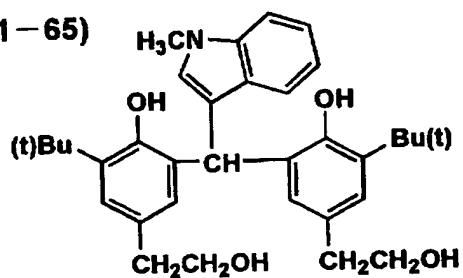
(1-63)



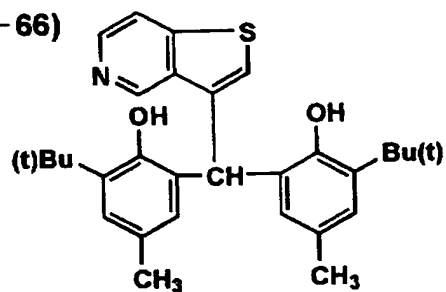
(1-64)



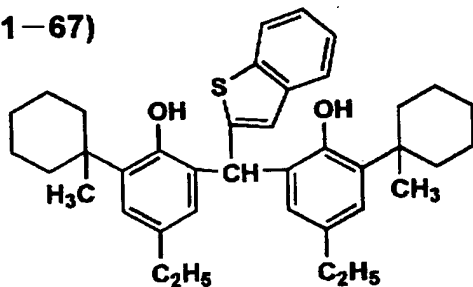
(1-65)



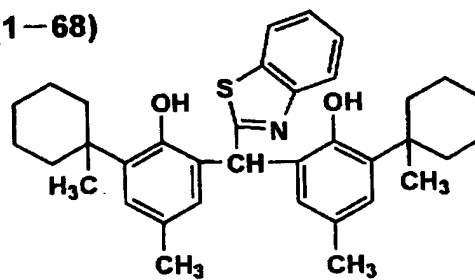
(1-66)



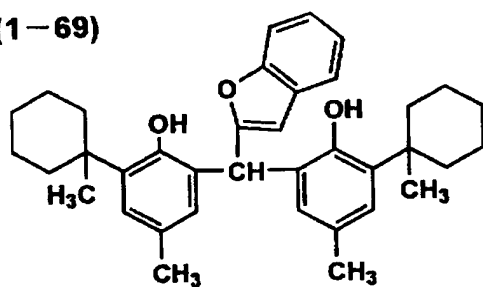
(1-67)



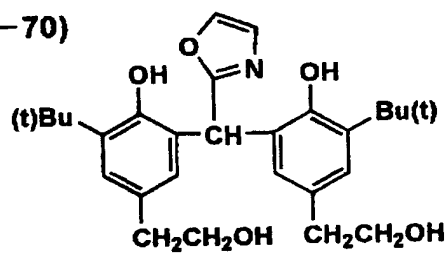
(1-68)



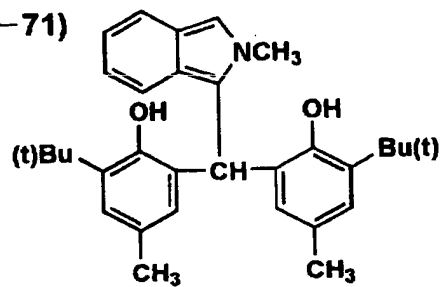
(1-69)



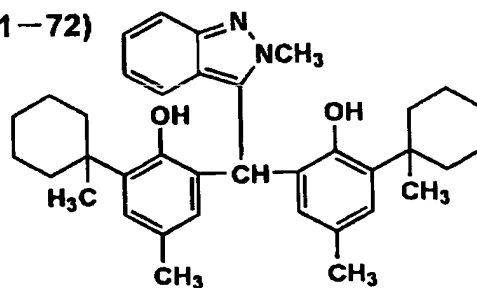
(1-70)



(1-71)



(1-72)



【0035】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、一般式（１）で表される銀イオン還元剤の添加量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩１モル当たり０．０５モル乃至１０モル、好ましくは０．１モル乃至３モルが適当である。又この量の範囲内において、本発明の銀イオン還元剤は２種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【 0 0 3 6 】

次に、前記一般式（２）で表されるヒンダードフェノール化合物について詳述する。

【 0 0 3 7 】

前記一般式（２）において、 R_1 は置換又は無置換のアルキル基を表す。前記一般式（２）において、 R_2 が水素原子以外の置換基である場合には、 R_1 はアルキル基を表す。アルキル基としては炭素数１～３０のアルキル基が好ましく、アルキル基は無置換でも置換基を有していてもよい。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、ブチル、オクチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-オクチル、*t*-アミル、*sec*-ブチル、シクロヘキシル、１-メチルーシクロヘキシル等の各基が好ましく、イソプロピル基よりも立体的に大きな基（例えば、イソプロピル基、イソノニル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、１-メチルーシクロヘキシル基、アダマンチル基など）であることが好ましく、その中でも３級アルキル基である*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、*t*-アミル基などが特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

R_1 が置換基を有する場合の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

R_2 は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアシルアミノ基を表す。 R_2 が示すアルキル基は炭素数 1 ～ 3 0 のアルキル基が好ましく、 R_2 が示すアシルアミノ基は炭素数 1 ～ 3 0 のアシルアミノ基が好ましい。アルキル基は、前述の R_1 で記載したのと同様の基を挙げることができる。アシルアミノ基は無置換であっても置換基を有していてもよく、具体的には、アセチルアミノ基、アルコキシアセチルアミノ基、アリーロキシアセチルアミノ基などが挙げられる。 R_2 として好ましくは、水素原子又は無置換の炭素数 1 ～ 2 4 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

R_3 は、水素原子、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表す。 R_3 が示すアルキル基は炭素数 1 ～ 3 0 のアルキル基が好ましく、アルキル基は、前述の R_1 で記載したのと同様の基を挙げることができる。 R_3 として好ましくは、水素原子又は無置換の炭素数 1 ～ 2 4 のアルキル基で、具体的には、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基が挙げられる。また、 R_2 、 R_3 は、いずれか一方が水素原子であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

R_4 はベンゼン環上に置換可能な基を表し、例えば、一般式 (1) における Q で説明したのと同様の基を挙げることができる。 R_4 として好ましいのは、置換又は無置換の炭素数 1 ～ 3 0 のアルキル基、炭素数 2 ～ 3 0 のオキシカルボニル基であり、炭素数 1 ～ 2 4 のアルキル基がより好ましい。アルキル基の置換基としては、例えば、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、イミド基、ウレイド基などが挙げられ、アリール基、アミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシ基がより好ましい。これらのアルキル基の置換基は、更にこれらの置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 4 2 】

上記で説明した一般式 (2) で表される化合物の中で、更に好ましい構造は前記一般式 (3) で表される。次に、前記一般式 (3) で表される化合物について

詳述する

前記一般式(3)において、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} は、各々独立に置換又は無置換の炭素数1～20のアルキル基である。アルキル基上の置換基としては、特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} においては、イソプロピル基よりも立体的に大きな基(例えば、イソプロピル基、イソノニル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロヘキシル基、アダマンチル基など)が少なくとも一つ存在することが好ましく、更に好ましくは2つ以上存在することである。イソプロピル基よりも立体的に大きな基としては、3級アルキル基である*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、*t*-アミル基などが特に好ましい。

【0043】

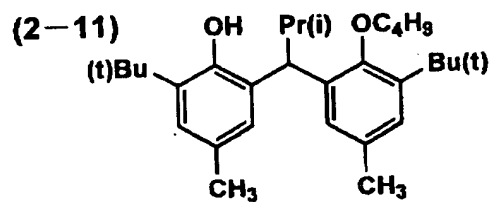
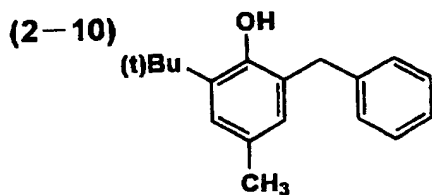
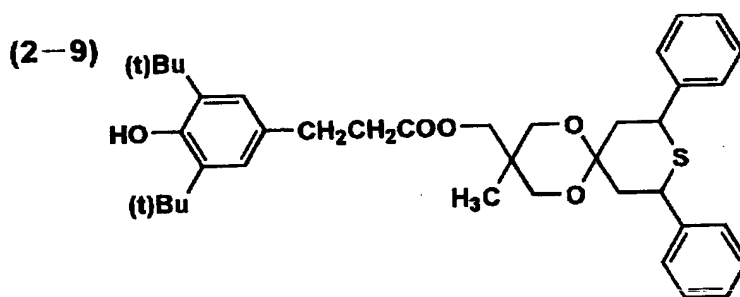
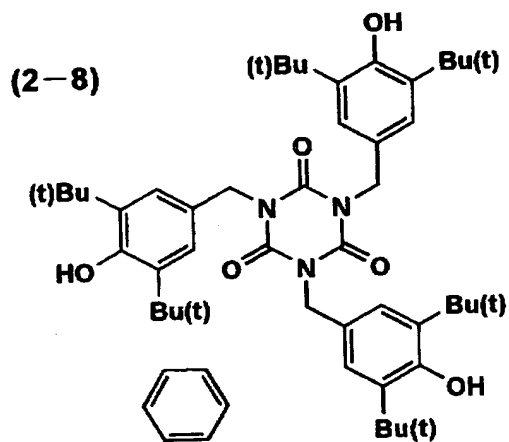
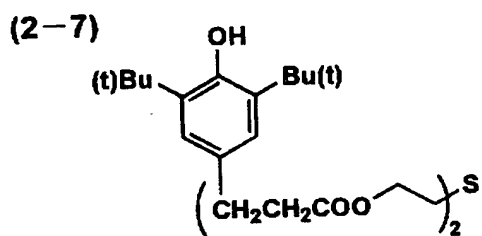
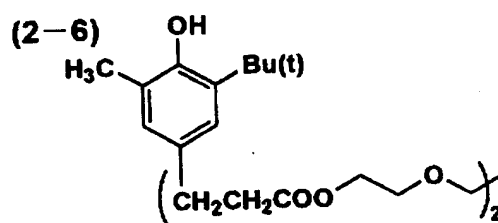
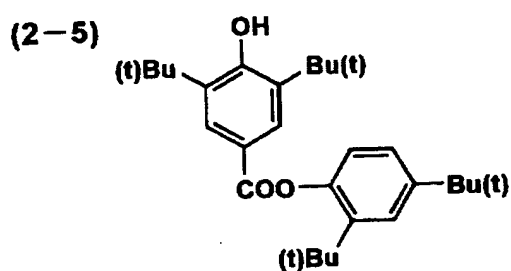
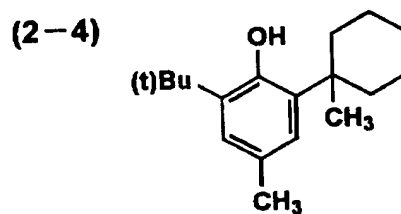
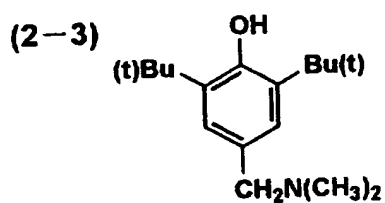
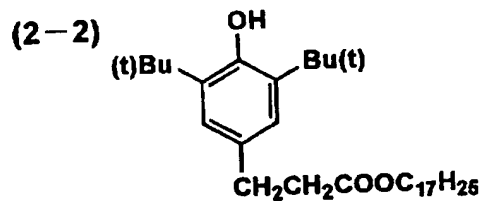
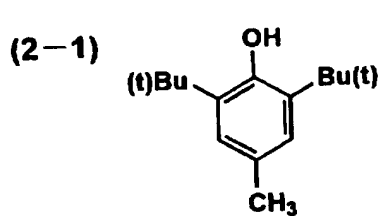
前記一般式(3)におけるLは、 $-S-$ 基又は $-CHR_{35}-$ 基を表し、 R_{35} は水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数1～20のアルキル基を表すが、 R_{35} として好ましくは、水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2,4,4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R_{35} として特に好ましいのは、水素原子である。

【0044】

以下に、本発明に係る一般式(2)、(3)で表されるヒンダードフェノール化合物の具体例を列挙するが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0045】

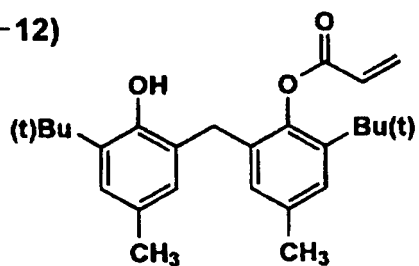
【化 10】



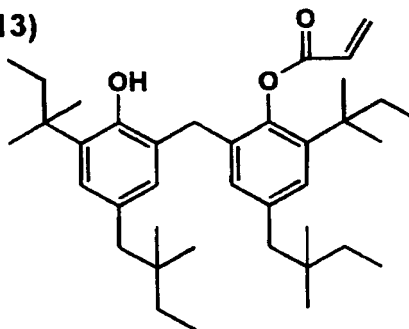
【 0 0 4 6 】

【化 11】

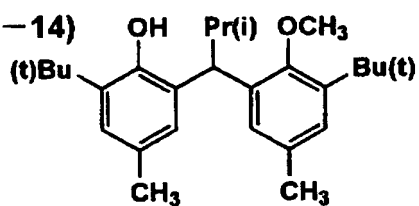
(2-12)



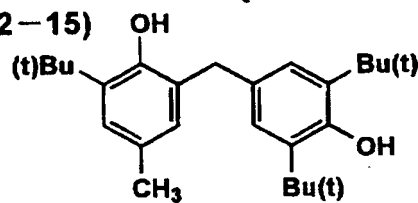
(2-13)



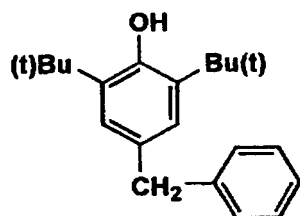
(2-14)



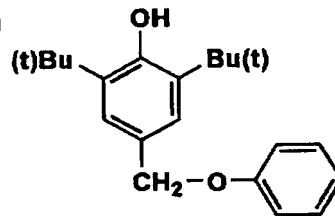
(2-15)



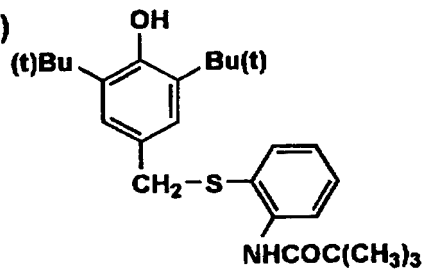
(2-16)



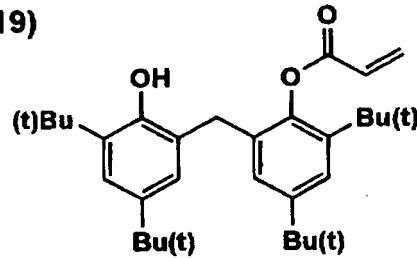
(2-17)



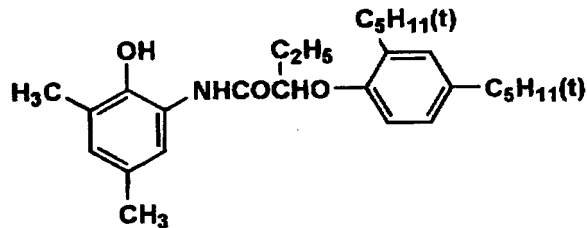
(2-18)



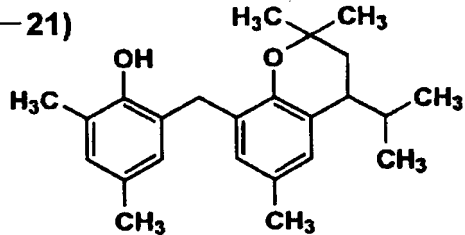
(2-19)



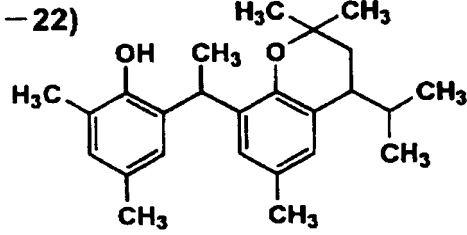
(2-20)



(2-21)



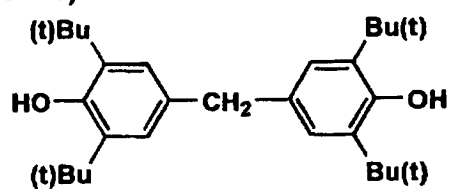
(2-22)



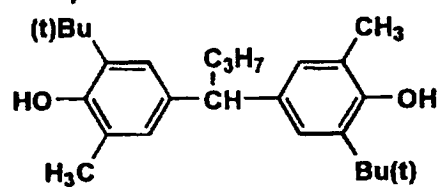
【0047】

【化 12】

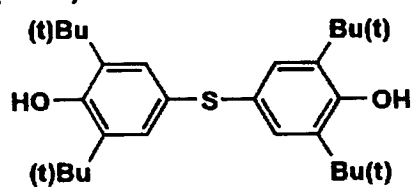
(3-1)



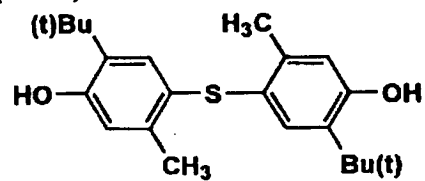
(3-2)



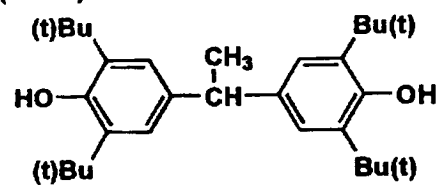
(3-3)



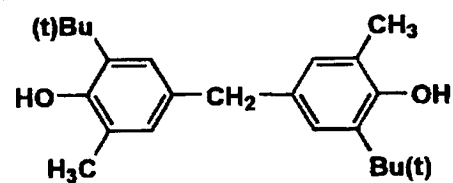
(3-4)



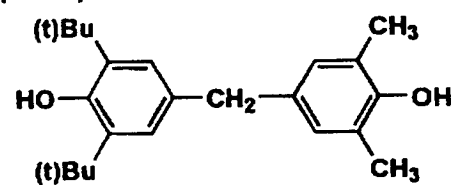
(3-5)



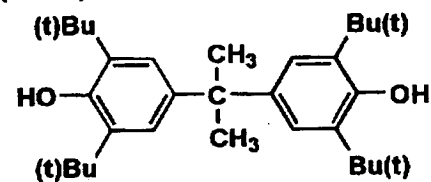
(3-6)



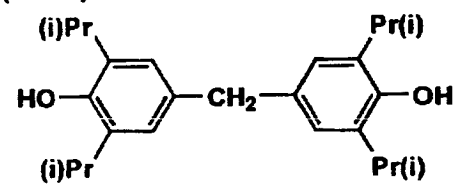
(3-7)



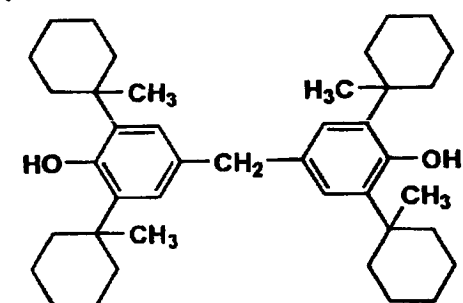
(3-8)



(3-9)



(3-10)



【0048】

次いで、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料（以下、単に本発明の感光材料ともいう）の各構成要素の詳細について説明する。

【0049】

はじめに、本発明の感光材料に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子（単にハロゲン化銀粒子ともいう）について説明する。なお、本発明における感光性ハロゲン化銀粒子とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に光吸収することができ、又は人為的に物理化学的な方法により可視光ないし赤外光を吸収することができ、且つ紫外光領域から赤外光領域の光波長範囲内のいずれかの領域の光を吸収したときに、当該ハロゲン化銀結晶内及び／又は結晶表面において、物理化学的变化が起こり得るように処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

【0050】

（感光性ハロゲン化銀粒子）

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子自体は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press 刊、1964年) 等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよいが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する、所謂コントロールダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであつてもよい。

【0051】

粒子形成は通常、ハロゲン化銀種粒子（核）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、又核（種粒子）形成と粒子成長



を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件ある pAg 、 pH 等をコントロールして粒子形成を行うコントロールダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールが出来るので好ましい。例えば、核生成と粒子成長を分離して行う方法を行う場合には、先ず可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩をゼラチン水溶液中で均一、急速に混合させ核（種粒子）生成（核生成工程）した後、コントロールされた pAg 、 pH 等のもとで、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を供給しつつ、粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。粒子形成後、脱塩工程により不要な塩類等をヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により除く事で所望のハロゲン化銀乳剤を得ることが出来る。

【0052】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子は、画像形成後の白濁や色調（黄色味）を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒径が小さい方が好ましく、平均粒径は $0.02\mu m$ 未満の粒子を計測の対象外としたときの値として、 $0.035\mu m$ 以上、 $0.055\mu m$ 以下が好ましい。なおここでいう粒径とは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には、主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0053】

本発明において、ハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒径の変動係数が30%以下をいう。好ましくは20%以下であり、更に好ましくは15%以下である。

【0054】

$$\text{粒径の変動係数\%} = \text{粒径の標準偏差} / \text{粒径の平均値} \times 100$$

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子などを挙げることができるが、これらの内、特に立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

【0055】

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は、好ましくは1.



5 以上、1 0 0 以下、より好ましくは 2 以上、5 0 以下がよい。これらは米国特許第 5, 2 6 4, 3 3 7 号、同 5, 3 1 4, 7 9 8 号、同 5, 3 2 0, 9 5 8 号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

【 0 0 5 6 】

ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への銀増感色素の吸着反応において、晶癖（面）選択性を有する分光増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数〔1 0 0〕の結晶面に選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において〔1 0 0〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が 5 0 % 以上、更には 7 0 % 以上、特に 8 0 % 以上であることが好ましい。なお、ミラー指数〔1 0 0〕面の比率は、増感色素の吸着における〔1 1 1〕面と〔1 0 0〕面との吸着依存性を利用した T. T a n i, J. I m a g i n g S c i., 2 9, 1 6 5 (1 9 8 5 年) により求めることができる。

【 0 0 5 7 】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特にハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。低分子量ゼラチンは、平均分子量 5 万以下のものであり、好ましくは 2 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0、更には 5 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 である。ゼラチンの平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量 1 0 万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸又はアルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下又は加圧下での加熱により熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりして得ることができる。

【 0 0 5 8 】

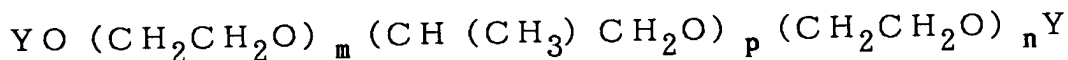
核形成時の分散媒の濃度は 5 質量% 以下が好ましく、0. 0 5 ~ 3. 0 質量% の低濃度で行うのがより有効である。

【 0 0 5 9 】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に下記の一般式（４）で示されるポリエチレンオキシド化合物を用いることが好ましい。

【0060】

一般式（４）



上記一般式（４）において、Yは水素原子、 $-SO_3M$ 、又は $-CO-B-COOM$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基又は炭素原子数5以下のアルキル基にて置換されたアンモニウム基を、Bは有機2塩基性酸を形成する鎖状又は環状の基を表す。m及びnは各々0～50をpは1～100を表す。

【0061】

上記の一般式（４）で表されるポリエチレンオキシド化合物は、感光材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化合物及び水溶性銀塩を添加する工程、乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられてきたものであり、消泡剤として用いる技術は、例えば特開昭44-9497号に記載されている。上記一般式（４）で表されるポリエチレンオキシド化合物は、核形成時の消泡剤としても機能する。

【0062】

上記一般式（４）で表されるポリエチレンオキシド化合物は、銀に対して1質量%以下で用いるのが好ましく、より好ましくは0.01～0.1質量%で用いる。

【0063】

上記一般式（４）で表されるポリエチレンオキシド化合物は、核形成時に存在していればよく、核形成前の分散媒中に予め加えておくのが好ましいが、核形成中に添加してもよいし、核形成時に使用する銀塩水溶液やハライド水溶液に添加して用いてもよい。好ましくはハライド水溶液若しくは両方の水溶液に0.01～2.0質量%で添加して用いることである。また、核形成工程の少なくとも50%に亘る時間で存在せしめるのが好ましく、更に好ましくは70%以上に亘る

時間で存在せしめる。上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は粉末で添加しても、メタノール等の溶媒に溶かして添加してもよい。

【 0 0 6 4 】

なお、核形成時の温度は $5 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、一定の温度であっても、昇温パターン（例えば、核形成開始時の温度が 25°C で、核形成中徐々に温度を挙げ、核形成終了時の温度が 40°C の様な場合）やその逆のパターンであっても前記温度範囲内で制御するのが好ましい。

【 0 0 6 5 】

核形成に用いる銀塩水溶液及びハライド水溶液の濃度は 3.5 モル／リットル以下が好ましく、更には $0.01 \sim 2.5$ モル／リットルの低濃度域で使用されるのが好ましい。核形成時の銀イオンの添加速度は、反応液 1 L 当たり $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ モル／分が好ましく、更に好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ モル／分である。

【 0 0 6 6 】

核形成時の pH は $1.7 \sim 10$ の範囲に設定できるが、アルカリ側の pH では形成する核の粒径分布を広げるため、好ましくは $\text{pH } 2 \sim 6$ である。また、核形成時の pBr は $0.05 \sim 3.0$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.5$ 、更には $1.5 \sim 2.0$ がより好ましい。

【 0 0 6 7 】

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、いかなる方法で感光性層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源（脂肪族カルボン酸銀塩）に近接するように配置するのが好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明に係るハロゲン化銀を予め調製しておき、これを脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と脂肪族カルボン酸銀塩粒子調製工程を分離して扱えるため、製造コントロール上好ましいが、英国特許第 $1,447,454$ 号明細書に記載されている様に、脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製する際に、ハライドイオン等のハロゲン成分を脂肪族カルボン酸銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで脂肪族カルボン

酸銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。また、脂肪族カルボン酸銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。即ち、予め調製された脂肪族カルボン酸銀塩の溶液もしくは分散液、又は脂肪族カルボン酸銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、脂肪族カルボン酸銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

【0069】

ハロゲン化銀粒子形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4,009,039号、同第3,457,075号、同第4,003,749号、英国特許第1,498,956号の各明細書及び特開昭53-27027号、同53-25420号の各公報に詳説される金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム等の無機ハロゲン化物、例えば、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様なオニウムハライド類、例えば、ヨードフォルム、ブロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等のハロゲン化炭化水素類、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド等のN-ハロゲン化合物、その他、例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。この様にハロゲン化銀を有機酸銀とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。また、別途調製したハロゲン化銀に脂肪族カルボン酸銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

【0070】

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、脂肪族カルボン酸銀塩1モルに対し0.001~0.7モル、好ましくは0.03~0.5モル使用するのが好ましい。

【0071】

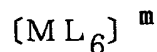
本発明に係るハロゲン化銀粒子には、周期表の6族から11族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。これらは1種類でも同種或いは異種の金属錯体を2種以上併用してもよい。

【0072】

これらの金属イオンは、金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。本発明においては、遷移金属錯体又は錯体イオンは、下記一般式(5)で表されるものが好ましい。

【0073】

一般式(5)



式中、Mは周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子、mは0、－、2－、3－又は4－を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（例えば、弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【0074】

これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロ

ゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 6 3 - 2 9 6 0 3 号、特開平 2 - 3 0 6 2 3 6 号、同 3 - 1 6 7 5 4 5 号、同 4 - 7 6 5 3 4 号、同 6 - 1 1 0 1 4 6 号、同 5 - 2 7 3 6 8 3 号等の各公報に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【 0 0 7 5 】

これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl 、 KCl とを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の水溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl 、 KCl とを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【 0 0 7 6 】

別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、脱塩しないで用いることもできる。

【 0 0 7 7 】

本発明に係る非感光性有機銀塩は還元可能な銀源であり、銀イオンを含有する有機酸の塩で、非感光性である。本発明において用いられる有機酸としては、脂肪族カルボン酸、炭素環式カルボン酸、複素環式カルボン酸、複素環式化合物等が用いられる。

【 0 0 7 8 】

本発明に係る非感光性有機酸銀塩の例としては、Research Disc

losure (以下、RDと略す) 第17029及び29963等に記載されており、脂肪族カルボン酸の銀塩 (例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩)、銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩 (例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸との重合反応生成物の銀錯体 (例えば、アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等) とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸類 (例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸等) との重合反応生成物の銀錯体等)、チオン類の銀塩又は錯体 (例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩等が挙げられる。

【0079】

上記記載の有機銀塩の中でも、脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましく用いられ、炭素数10~30、更に好ましくは15~25の脂肪族カルボン酸の銀塩である。好適な銀塩の例としては、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩等を挙げることができる。これらの内、好ましい銀塩としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。又、本発明においては、脂肪族カルボン酸銀塩が2種以上混合されていることが、現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば2種以上の脂肪族カルボン酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【0080】

脂肪族カルボン酸銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-1

2 7 6 4 3 号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を調製した後、コントロールダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを混合して脂肪族カルボン酸銀塩の結晶を調製する。その際、ハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【 0 0 8 1 】

本発明に係る脂肪族カルボン酸銀塩においては、熱現像後の画像の透明性向上、画像保存性向上の観点から、平均円相当径が $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.8\ \mu\text{m}$ の範囲に調整することが好ましく、また、熱現像時の銀イオン供給が適切に行われ、得られた画像の保存性向上の観点から、平均厚さが $0.005\ \mu\text{m} \sim 0.07\ \mu\text{m}$ に調整することが好ましい、特に好ましくは、平均円相当径が $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、平均厚さを $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.05\ \mu\text{m}$ の範囲に調整することである。

【 0 0 8 2 】

平均円相当径を求めるには、分散後の脂肪族カルボン酸銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡（日本電子製、2000FX型）、直接倍率5000倍にて撮影を行った。スキャナにてネガをデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径（円相当径）を300個以上測定し、平均粒径を算出する。

【 0 0 8 3 】

平均厚さを求めるには、下記に示すようなTEM（透過型電子顕微鏡）を用いた方法により算出する。

【 0 0 8 4 】

まず、支持体上に塗布された感光性層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ $0.1 \sim 0.2\ \mu\text{m}$ の超薄切片を作製する。作製された超薄切片を、銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し、液体窒素により -130°C 以下に冷却しながら透過型電子顕微鏡（以下TEMと称す）を用いて、倍率5,000倍乃至40,000倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージング

プレート、CCDカメラなどに素早く記録する。この際、観察される視野としては、切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

【0085】

カーボン膜としては極薄いコロジオン、ホルムバールなど有機膜に支持されたものを使用することが好ましく、更に好ましくは、岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか、又は、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除去して得られたカーボン単独の膜である。TEMの加速電圧としては80ないし400kVが好ましく、特に好ましくは80ないし200kVである。

【0086】

その他、電子顕微鏡観察技法、及び試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編／医学・生物学電子顕微鏡観察法」（丸善）、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／電子顕微鏡生物試料作製法」（丸善）をそれぞれ参考にすることができる。

【0087】

適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解しコンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。画像処理を行うためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことが好ましい。その後、ヒストグラムを作製し2値化処理によって脂肪族カルボン酸銀に相当する箇所を抽出する。上記抽出した脂肪族カルボン酸銀塩粒子の厚さを300個以上適当なソフトでマニュアル測定し、平均値を求める。

【0088】

前記記載の形状を有する脂肪族カルボン酸銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態及び／又は前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つ事や、ソーブに対する有機酸の割合、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすることなどが有効である。

【0089】

本発明に用いられる平板状脂肪族カルボン酸銀塩粒子（平均円相当径が0.05 μm 以上、0.8 μm 以下であり、且つ平均厚さが0.005 μm 以上、0.07 μm 以下の脂肪族カルボン酸銀塩粒子をいう）は、必要に応じバインダや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機又は高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモキサ）を使用することができる。

【0090】

また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【0091】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MgO 、 ZrO 、 BeO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 MgO-CaO 、 MgO-C 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ （スピネル）、 SiC 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 PbO 、 B_2O_3 、 SrTiO_3 （チタン酸ストロンチウム）、 BeAl_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ （立方晶ジルコニア）、 $3\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$ （合成エメラルド）、 C （合成ダイヤモンド）、 $\text{Si}_2\text{O-nH}_2\text{O}$ 、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ（これらジルコニアを含有するセラミックスを以下においてジルコニアと略す）が特に好ましく用いられる。

【0092】

本発明に用いられる平板状脂肪族カルボン酸銀塩粒子を分散する際に用いられ

る装置類において、該脂肪族カルボン酸銀塩粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類又はダイヤモンドを用いることが好ましく、中でもジルコニアを用いることが好ましい。上記分散を行う際、バインダ濃度は脂肪族カルボン酸銀質量の0.1～10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば、高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29.42～98.06MPa、運転回数は2回以上が好ましい運転条件として挙げられる。又、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が6m/秒から13m/秒が好ましい条件として挙げられる。

【0093】

本発明において、脂肪族カルボン酸銀粒子に対する結晶成長抑制剤ないし分散剤として機能する化合物とは、脂肪族カルボン酸銀粒子の製造工程において、当該化合物を共存させた条件下で脂肪族カルボン酸銀を製造したときに、共存させない条件下で製造したときより小粒径化や単分散化する機能、効果を有する化合物をいう。具体例として、炭素数が10以下の一価アルコール類、好ましくは第2級アルコール、第3級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、ポリエチレングリコールなどポリエーテル類、グリセリンが挙げられる。好ましい添加量としては、脂肪族カルボン酸銀に対して10質量%～200質量%である。

【0094】

一方で、イソヘプタン酸、イソデカン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸、イソアラキジン酸、イソベヘン酸、イソヘキサコ酸など、それぞれ異性体を含む分岐脂肪族カルボン酸も好ましい。この場合、好ましい側鎖として、炭素数4以下のアルキル基又はアルケニル基が挙げられる。また、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、モロクチン酸、エイコセン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、エルカ酸、ドコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、セラコレン酸などの脂肪族不飽和カルボン酸が挙げられる。好ましい添加量は、脂肪族カルボン酸銀の0.5モル

%～10モル%である。

【0095】

グルコシド、ガラクトシド、フルクトシドなどの配糖体類、トレハロース、スクロースなどトレハロース型二糖類、グリコーゲン、デキストリン、デキストラン、アルギン酸など多糖類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ソルビタン、ソルビット、酢酸エチル、酢酸メチル、ジメチルホルムアミドなど水溶性有機溶媒、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、マレイン酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの水溶性ポリマー類も好ましい化合物として挙げられる。好ましい添加量は、脂肪族カルボン酸銀に対して0.1質量%～20質量%である。

【0096】

炭素数が10以下のアルコール好ましくは、第二級アルコール、第三級アルコールは、仕込み工程での脂肪族カルボン酸ナトリウムの溶解度を上げることにより減粘し、攪拌効率を上げることで単分散且つ小粒径化する。分岐脂肪族カルボン酸及び脂肪族不飽和カルボン酸は、脂肪族カルボン酸銀が結晶化する際にメイン成分である直鎖脂肪族カルボン酸銀よりも立体障害性が高く、結晶格子の乱れが大きくなるため大きな結晶は生成せず、結果的に小粒径化する。

【0097】

前述のように、従来の感光材料と比較して、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の構成上の最大の相違点は、後者の材料中には、現像処理の前後を問わず、カブリやプリントアウト銀（焼出し銀）の発生の原因となり得る感光性ハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤が多量含有されていることである。このため、銀塩光熱写真ドライイメージング材料には、現像前ばかりでなく現像後の保存安定性を維持するために、高度のカブリ防止及び画像安定化技術が必須であるが、従来はカブリ核の成長及び現像を抑制する芳香族性複素環化合物の他に、カブリ核を酸化消滅する機能を有する酢酸水銀のような水銀化合物が、非常に有効な保存安定化剤として使用されていたが、この水銀化合物の使用は安全性、環境保全性の点で問題であった。

【 0 0 9 8 】

以下、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられるカブリ防止及び画像安定化剤について説明する。

【 0 0 9 9 】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、還元剤としては、後述するように、主にビスフェノール類の還元剤が用いられているので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。好適には無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。

【 0 1 0 0 】

従ってこれらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、複数の原子からなる有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、且つ銀塩光熱写真ドライイメージング材料に格別の弊害を生じることのない化合物であればいかなる構造をもった化合物でもよい。

【 0 1 0 1 】

又、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、還元剤と反応し不活性化するに十分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、又は複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

【 0 1 0 2 】

これらの化合物の代表的なものとして以下に挙げるビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物を挙げることができる。

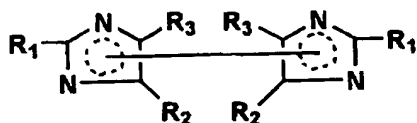
【 0 1 0 3 】

ビイミダゾリル化合物としては、以下に示す一般式〔1〕で表される化合物が好ましく用いられる。

【 0 1 0 4 】

【化13】

一般式〔1〕



【0105】

式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 （同一又は相異なる）の各々は、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリール基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基）、スルフォニル基（例えば、メチルスルフォニル基、フェニルスルフォニル基等）、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ベンゾキシ基等）、カルボキシ基、シアノ基、スルフォ基又はアミノ基を示す。これらのうちより好適な置換基はアリール基、アルケニル基、シアノ基等である。

【0106】

上記のピイミダゾリル化合物は、米国特許第3,734,733号及び英国特許第1,271,177号に記載されている製造方法及びそれに準じた方法により製造することができる。好ましい具体例としては、例えば、特開2000-321711号に記載されている化合物例を挙げることができる。

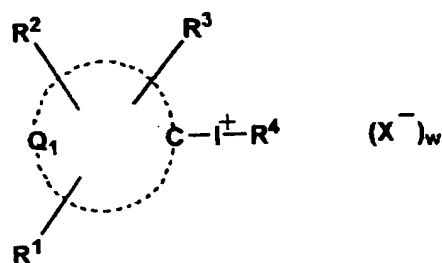
【0107】

又、同様に好適な化合物として、以下に示す一般式〔2〕で示されるヨードニウム化合物が挙げられる。

【0108】

【化14】

一般式〔2〕



【0109】

式中、 Q^1 は5、6又は7員環を完成するのに必要な原子を包含し、かつ該必要な原子は、炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる。 R^1 、 R^2 及び R^3 （同一又は相異なる）の各々は水素原子、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基等）、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基等）、スルフォニル基（例えば、メチルスルフォニル基、フェニルスルフォニル基等）、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ベンゾキシ基等）、カルボキシル基、シアノ基、スルフォ基及びアミノ基を示す。これらのうちより好適な置換基はアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。

【0110】

R^4 はアセテート、ベンゾエート、トリフルオロアセテートのようなカルボキシレート基及び O^- を示す。 W は0又は1を表す。

【0111】

X^- はアニオン性対イオンであり、好適な例としては $CH_3CO_2^-$ 、 $CH_3SO_3^-$

$^-$ 及び PF_6^- である。

【0112】

R^3 がスルフォ基又はカルボキシル基のときは、 W は0で、かつ R^4 は O^- である。

【0113】

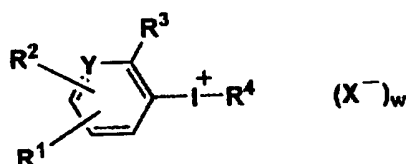
なお、 R^1 、 R^2 及び R^3 の何れかは、互いに結合して環を形成してもよい。

これらのうち特に好ましい化合物は、以下の一般式〔3〕で表される。

【0114】

【化15】

一般式〔3〕



【0115】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^- 及び W 等は、前記一般式〔2〕と同義であり、 Y は炭素原子 ($-\text{CH}=$; ベンゼン環) を表すか、又は窒素原子 ($-\text{N}=$; ピリジン環) を表す。

【0116】

上記のヨードニウム化合物は、Org. Syn., 1961及び“Fieser著Advanced Organic Chemistry” (Reinhold, N. Y., 1961) に記載されている製造方法及びそれに準じた方法によって合成できる。

【0117】

好ましい具体例としては、例えば、特開2000-321711号に記載されている化合物例を挙げることができる。

【0118】

上記の一般式〔1〕～〔3〕で表される化合物の添加量は、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モ

ル/m²、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/m²である。なお、当該化合物は、本発明の感光材料において、いかなる構成層中にも含有させることができるが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

【0119】

又、還元剤を不活性化し還元剤が脂肪族カルボン酸銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、ハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することができる。ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのもが知られており、併用により良好な効果が得られる。

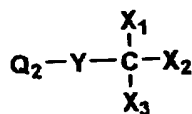
【0120】

これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、以下に挙げる一般式〔4〕で表される化合物が挙げられる。

【0121】

【化16】

一般式〔4〕



【0122】

一般式〔4〕中、Q₂はアリール基又はヘテロ環基を表す。X₁、X₂及びX₃は、各々水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルフォニル基、又はアリール基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。Yは、-C(=O)-、-SO-又は-SO₂-を表す。

【0123】

Q₂で表されるアリール基は、単環又は縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～30の単環又は二環のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）

であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

【0124】

Q₂で表されるヘテロ環基は、N、O又はSの少なくとも一つの原子を含む3乃至10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0125】

ヘテロ環基として好ましくは、縮合環を有していてもよい5乃至6員の不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい5乃至6員の芳香族ヘテロ環基である。更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有していてもよい5乃至6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を1乃至4原子含む縮合環を有していてもよい5乃至6員の芳香族ヘテロ環基である。このようなヘテロ環基におけるヘテロ環として、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンゾチアゾールである。

【0126】

Q₂で表されるアリール基及びヘテロ環基は、 $-Y-C(X_1)(X_2)(X_3)$ の他に置換基を有していても良く、置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

【0127】

X₁、X₂及びX₃で表される置換基としては、各々ハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環基が好ましいが、更に好ましくは、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基（アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基）であり、更に好ましくはハロゲン原子、トリハロメチル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0128】

Yは、 $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ を表すが、中でも好ましく用いられるのは、 $-SO_2-$ である。

【0129】

これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、前記活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物に対する比率で、最大150%以下、更に好ましくは100%以下であることが好ましい。

【0130】

なお、上記の化合物の他に、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。例えば、米国特許第3,589,903号、同第4,546,075号、同第4,452,885号、特開昭59-57234号、米国特許第3,874,946号、同第4,756,999号、特開平9-288328号、同9-90550号に記載されている化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特許第5,028,523号及び欧州特許第600,587号、同第605,981号、同第631,176号に開示されている化合物が挙げられる。

【0131】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀には化学増感を施すことができる。例えば、特開2001-249428号及び特開2001-249426号に記載されている方法等により、硫黄などのカルコゲンを放出する化合物や金イオンなどの貴金属イオンを放出する貴金属化合物の利用により、化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。

【0132】

以下に示すカルコゲン原子を含有する有機増感剤により化学増感されているのが好ましい。

【0133】

これらカルコゲン原子を含有する有機増感剤は、ハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

【0134】

これらの有機増感剤としては、特開昭60-150046号、特開平4-109240号、同11-218874号等に開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうちカルコゲン原子が炭素原子又はリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0135】

有機増感剤としてのカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルを用いる。化学増感環境としては、特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀又は銀核を消滅或いはそれらの大きさを減少させ得る化合物の存在下において、又特に銀核を酸化しうる酸化剤の共存下において、カルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施すことが好ましく、該増感条件として、pAgとしては6~11が好ましく、より好ましくは7~10であり、pHは4~10が好ましく、より好ましくは5~8、又温度としては30℃以下で増感を施すことが好ましい。

【0136】

従って、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光性ハロゲン化銀が、該粒子上の銀核を酸化しうる酸化剤の共存下において、カルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて、温度30℃以下において化学増感を施され、且つ脂肪族カルボン酸銀塩と混合して分散され、脱水及び乾燥された感光性乳剤を用いることが好ましい。

【0137】

また、これらの有機増感剤を用いた化学増感は、分光増感色素又はハロゲン化銀粒子に対して、吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われる事が好ましい。ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成できる。分光増感色素については後述するが、ハロゲン化銀に吸着性を有するヘテロ原子含有化合物とは、特開平3-24537号に記載されている含窒素複素環化合物が

好ましい例として挙げられる。

【0138】

含窒素複素環化合物において、複素環としてはピラゾール環、ピリミジン環、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 3-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 2, 3, 4-テトラゾール環、ピリダジン環、1, 2, 3-トリアジン環、これらの環が2~3個結合した環、例えばトリアゾロトリアゾール環、ジアザインデン環、トリアザインデン環、ペンタアザインデン環などを挙げるができる。単環の複素環と芳香族環の縮合した複素環、例えばフタラジン環、ベンゾイミダゾール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環なども適用できる。

【0139】

これらの中で好ましいのはアザインデン環であり、且つ置換基としてヒドロキシル基を有するアザインデン化合物、例えば、ヒドロキシトリアザインデン、テトラヒドロキシアザインデン、ヒドロキシペンタアザインデン化合物等が更に好ましい。

【0140】

複素環にはヒドロキシル基以外の置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基などを有してもよい。

【0141】

これらの含複素環化合物の添加量は、ハロゲン化銀粒子の大きさや組成その他の条件等に応じて広い範囲に亘って変化するが、おおよその量はハロゲン化銀1モル当たりの量で 1×10^{-6} ~1モルの範囲であり、好ましくは 1×10^{-4} ~ 1×10^{-1} モルの範囲である。

【0142】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀には、金イオンなどの貴金属イオンを放出す

る化合物を利用して貴金属増感を施すことができる。例えば、金増感剤として、塩化金酸塩や有機金化合物が利用できる。

【0143】

又、上記の増感法その他、還元増感法等も用いることができ、還元増感の具体的な化合物としては、アスコルビン酸、2酸化チオ尿素、塩化第1スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上又はpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

【0144】

化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0145】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀には、分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素としてシアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。例えば、特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。

【0146】

本発明に使用される有用な増感色素は、例えば、RD17643IV-A項(1978年12月p.23)、同18431X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャーやスキャナーの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましい。例えば、特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0147】

有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核及びイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核及びピラゾロン核などの酸性核も含む。

【0148】

本発明においては、特に赤外に分光感度を有する増感色素を用いることもできる。好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば、米国特許第4, 536, 473号、同第4, 515, 888号、同第4, 959, 294号等に表示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

【0149】

赤外分光増感色素については、ベンゾアゾール環のベンゼン環上にスルフィニル基が置換されていることを特徴とした長鎖のポリメチン色素が特に好ましい。

【0150】

上記の赤外増感色素は、例えばエフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience社刊、New York 1964年)に記載の方法を参照し、合成することができる。

【0151】

これらの赤外増感色素の添加時期はハロゲン化銀調製後のどの時点でもよく、例えば溶剤に添加して、或いは微粒子状に分散した所謂固体分散状態でハロゲン化銀粒子或いはハロゲン化銀粒子／脂肪族カルボン酸銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。又、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成できる。

【0152】

本発明において、上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

【0153】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられる感光性ハロゲン化銀、脂肪族カルボン酸銀塩を含有する乳剤は、増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

【0154】

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質は、R D 17643（1978年12月発行）第23頁IVのJ項、あるいは特公平9-25500号、特公昭43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平5-341432号等に記載されているが、強色増感剤としては、下記で表される複素芳香族メルカプト化合物が又はメルカプト誘導体化合物が好ましい。

【0155】

Ar-SM

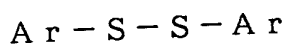
式中、Mは水素原子又はアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウム、又はテルリウム原子を有する芳香環又は縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、又はキナゾリンである。しかしながら、他の複素芳香環も含まれる。

【0156】

尚、脂肪族カルボン酸銀塩及び／又はハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有

させたときに実質的に上記のメルカプト化合物を生成するメルカプト誘導体化合物も含まれる。特に下記で表されるメルカプト誘導体化合物が、好ましい例として挙げられる。

【0157】



式中の Ar は上記で表されたメルカプト化合物の場合と同義である。

【0158】

上記の複素芳香環は、例えばハロゲン原子（例えば、Cl、Br、I）、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）からなる群から選ばれる置換基を有しうる。

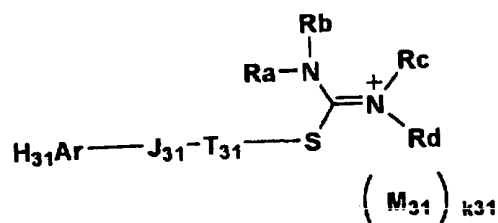
【0159】

上記の強色増感剤の他に、特願2000-70296号に記載されている下記に示す一般式〔5〕で表される化合物と大環状化合物を強色増感剤として使用できる。

【0160】

【化17】

一般式〔5〕



【0161】

式中、H₃₁Ar は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、T₃₁ は脂肪族炭化水素基からなる2価の連結基又は連結基を表し、J₃₁ は酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を一つ以上含む2価の連結基又は連結基を表す。Ra、Rb、Rc

及びR_dは各々、水素原子、アシル基、脂肪族炭化水素基、アリール基又は複素環基を表し、又はR_aとR_b、R_cとR_d、R_aとR_c或いはR_bとR_dの間で結合して含窒素複素環基を形成することができる。M₃₁は分子内の電荷を相殺するに必要なイオンを表し、k₃₁は分子内の電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。

【0162】

一般式〔5〕において、T₃₁で表される脂肪族炭化水素基からなる2価の連結基としては、直鎖、分岐又は環状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、更に好ましくは1～12）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、更に好ましくは2～12）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、更に好ましくは2～12）であり、置換基を有していてもよく、例えば脂肪族炭化水素基としては、直鎖、分岐又は環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、更に好ましくは1～12）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、更に好ましくは2～12）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、更に好ましくは2～12）であり、アリール基としては、炭素数6～20の単環又は縮環のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル）であり、複素環基としては、3～10員の飽和、不飽和のヘテロ環基（例えば、2-チアゾリル、1-ピペラジニル、2-ピリジル、3-ピリジル、2-フリル、2-チエニル基、2-ベンゾイミダゾリル基、カルバゾリル基等）であり、これらの基中のヘテロ環は単環であっても、他の環と縮合環を形成してもよい。これらの各基は任意の個所に置換基を有していてもよく、例えば、アルキル基（シクロアルキル基、アラルキル基を含み、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、t e r t-ブチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～2

0、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等が挙げられる。)

、アルキニル基(好ましくは、炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えば、フェニル基、p-トリル基、o-アミノフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数、0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。)、イミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～18、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、フェニルイミノ基等)アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙)、アシル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニル基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2

～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ基等)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニル基、トシル基等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、スルフィノ基、カルボキシ基、ホスホノ基、ホスフィノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、チアゾリル、ベンゾチア

ゾリル、カルバゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ等)等が挙げられる。

【0163】

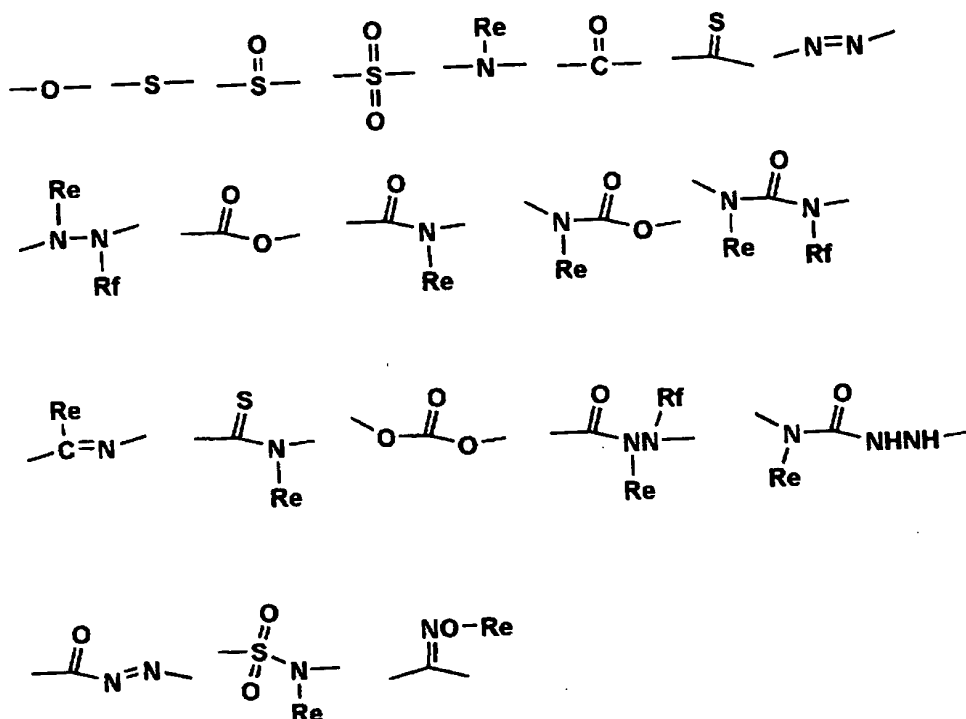
上記の基のうちヒドロキシル基、メルカプト基、スルホ基、スルフィノ基、カルボキシル基、ホスホノ基、ホスフィノ基等のような塩形成可能な基は塩であってもよい。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。置換基として好ましくは、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、アシル基、アシルアミノ基、イミノ基、スルファモイル基、スルホニル基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、スルホ基、カルバモイル基、カルボキシル基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、アシル基、アシルアミノ基、イミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、スルホ基、カルバモイル基、カルボキシル基であり、更に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、イミノ基、ウレイド基、アミノ基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、スルホ基、カルバモイル基、カルボキシル基である。アミジノ基としては、置換基を有するものを含み、置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル、エチル、ピリジルメチル、ベンジル、フェネチル、カルボキシベンジル、アミノフェニルメチル等の各基)、アリール基(例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル、o-アミノフェニル、o-メトキシフェニル等の各基)、複素環基(例えば、2-チアゾリル、2-ピリジル、3-ピリジル、2-フリル、3-フリル、2-チエノ、2-イミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル等の各基)等が挙げられる。

【0164】

J₃₁で表される酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を一つ以上含む2価の連結基としては、例えば、以下のものが挙げられる。また、これらの組み合わせであってもよい。

【0165】

【化18】



【0166】

ここで、Re 及び Rf は各々、前述した Ra ~ Rd に定義した内容に同義である。

【0167】

H₃₁Ar で表される芳香族炭化水素基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 30 のものであり、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 の単環又は縮環のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、特に好ましくはフェニル基である。H₃₁Ar で表される芳香族複素環基としては N、O 及び S のうちの少なくとも一つの原子を含む 5 ~ 10 員の不飽和のヘテロ環基であり、これらの基中のヘテロ環は単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。このようなヘテロ環基中のヘテロ環として好ましくは、5 ~ 6 員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環であり、より好ましくは窒素原子を含む 5 ~ 6 員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環であり、更に好ましくは窒素原子を 1 ~ 2 原子

含む5～6員の芳香族ヘテロ環、及びそのベンゾ縮合環である。

【0168】

ヘテロ環基の具体例としては、例えば、チオフエン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリン、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、カルバゾール、等から誘導される各基が挙げられる。ヘテロ環基として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、インドール、インダゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリン、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、カルバゾールからなる各基であり、更に好ましくは、イミダゾール、ピリジン、ピラジン、キノリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾリン、ベンゾトリアゾール、カルバゾールから誘導される各基が挙げられる。

【0169】

$H_{31}Ar$ で表される芳香族炭化水素基並びに芳香族複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、 T_{31} の置換基として挙げた基と同様のものを挙げることができ、好ましい範囲も同様である。これらの置換基は更に置換されてもよく、また、置換基が二つ以上ある場合には各々、同じでも異なってもよい。 $H_{31}Ar$ で表される基は好ましくは芳香族複素環基である。

【0170】

Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd で表される脂肪族炭化水素基、アリール基及び複素環基は、前記 T_{31} において脂肪族炭化水素基、アリール基及び複素環基の例として挙げたと同様のものを挙げる事ができ、好ましい範囲も同様である。 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd で表されるアシル基としては炭素数1～12の脂肪族或いは芳香

族の基であり、具体的にはアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等の基が挙げられる。R aとR b、R cとR d、R aとR c或いはR bとR dの間で結合して形成する含窒素複素環基としては3～10員の飽和、不飽和のヘテロ環基（例えば、ピペリジン環、ピペラジン環、アクリジン環、ピロリジン環、ピロール環、モルフォリン環等の環基）が挙げられる。

【0171】

M₃₁で表される分子内の電荷を相殺するに必要なイオンとして、酸アニオンの具体例としては、例えば、ハロゲンイオン（例えば、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等）、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0172】

本発明に用いられる強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む感光性層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルで用いるのが好ましい。特に好ましくは、銀1モル当たり0.01～0.5モルの量が好ましい。

【0173】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に好適なバインダは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。親水性でも非親水性でもよい。

【0174】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の感光性層に好ましいバインダはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダはポリビニルブチラールである。詳しくは後述する。又、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光性層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。なお、必要に応じて、上記のバインダは2種以上を組み合わせて用いる。

【0175】

このようなバインダは、バインダとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。効果的な範囲は当業者が容易に決定しうる。例えば、感光性層において少なくとも脂肪族カルボン酸銀塩を保持する場合の指標としては、バインダと脂肪族カルボン酸銀塩との割合は15:1～1:2、特に8:1～1:1の範囲が好ましい。即ち、感光性層のバインダ量が $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。更に好ましくは $1.7 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 以上であれば、未露光部の濃度上昇を抑制することができ好ましい。

【0176】

本発明では、 100°C 以上の温度で現像処理した後の熱転移点温度が、 46°C 以上、 200°C 以下であることが好ましい。本発明でいう熱転移点温度とは、VICTAT軟化点又は環球法で示した値であり、示差走査熱量計(DSC)、例えばEXSTAR 6000(セイコー電子社製)、DSC220C(セイコー電子工業社製)、DSC-7(パーキンエルマー社製)等を用いて、熱現像済みの感光性層を単離して測定した際の吸熱ピークをさす。一般的に高分子化合物はガラス転移点 T_g を有しているが、銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光性層に用いているバインダ樹脂の T_g 値よりも低いところに、大きな吸熱ピークが出現する。

【0177】

ガラス転移温度(T_g)は、ブランドラップらによる“重合体ハンドブック”III-139頁～III-179頁(1966年、ワイリー アンド サン社版)に

記載の方法で求めたものであり、バインダが共重合体樹脂である場合の T_g は下記の式で求められる。

【0178】

$$T_g (\text{共重合体}) (^\circ\text{C}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \cdots + v_n T_{gn}$$

式中、 v_1, v_2, \cdots, v_n は共重合体中の単量体の質量分率を表し、 $T_{g1}, T_{g2}, \cdots, T_{gn}$ は、共重合体中の各単量体から得られる単一重合体の $T_g (^\circ\text{C})$ を表す。上式に従って計算された T_g の精度は、 $\pm 5^\circ\text{C}$ である。

【0179】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、支持体上に脂肪族カルボン酸銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤等を含有する感光性層に含有するバインダとしては、従来公知の高分子化合物を用いることができる。 T_g が $70 \sim 105^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $1,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 500,000$ 、重合度が約 $50 \sim 1,000$ 程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等のエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体又は共重合体よりなる化合物、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0180】

また、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂については、朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。これらの高分子化合物に、特に制限はなく、誘導される重合体のガラス転移温度 (T_g) が $70 \sim 105^\circ\text{C}$ の範囲にあれば、単独重合体でも共重合体でもよい。

【0181】

このようなエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体又は共重合体としては、アクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸アリールエステル類、

メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、シアノアクリル酸アルキルエステル類、シアノアクリル酸アリールエステル類などを挙げることができる、それらのアルキル基、アリール基は置換されていてもされていなくてもよく、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、クロロベンジル、オクチル、ステアシル、スルホプロピル、*N*-エチル-フェニルアミノエチル、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチル、ジメチルアミノフェノキシエチル、フルフリル、テトラヒドロフルフリル、フェニル、クレジル、ナフチル、2-ヒドロキシエチル、4-ヒドロキシブチル、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエチル、3-メトキシブチル、2-アセトキシエチル、2-アセトアセトキシエチル、2-エトキシエチル、2-*iso*-プロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、2-ジフェニルホスホリルエチル、 ω -メトキシポリエチレングリコール(付加モル数 $n=6$)、アリル、ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩などを挙げることができる。

【0182】

その他、下記のモノマー等が使用できる。ビニルエステル類：その具体例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなど；*N*-置換アクリルアミド類、*N*-置換メタクリルアミド類及びアクリルアミド、メタクリルアミド：*N*-置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、ヒドロキシメチル、メトキシエチル、ジメチルアミノエチル、フェニル、ジメチル、ジエチル、 β -シアノエチル、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)、ジアセトンなど；オレフィン類：例えば、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等；スチレン類：例えば、メチルスチレン、ジメ

チルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど；ビニルエーテル類：例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど；N-置換マレイミド類：N-置換基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、*n*-ドデシル、フェニル、2-メチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、2-クロルフェニルなどを有するものなど；その他として、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メチレンマロンニトリル、塩化ビニリデンなどを挙げることができる。

【0183】

これらのうち、特に好ましい例としては、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、スチレン類等が挙げられる。このような高分子化合物のなかでも、アセタール基を持つ高分子化合物を用いることが好ましい。アセタール基を持つ高分子化合物では、生成する脂肪族カルボン酸との相溶性に優れるため膜の柔軟化を防ぐ効果が大きく好ましい。

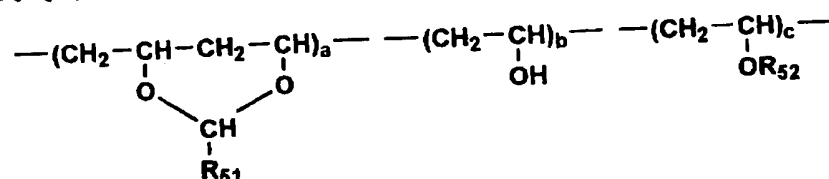
【0184】

アセタール基を持つ高分子化合物としては、下記一般式〔6〕で表される化合物が、特に好ましい。

【0185】

【化 1 9】

一般式〔6〕



【0 1 8 6】

式中、 R_{51} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を表すが好ましくはアリール基以外の基である。 R_{52} は無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アリール基、置換アリール基、 ---COR_{53} 又は ---CONHR_{53} を表す。 R_{53} は R_{51} と同義である。

【0 1 8 7】

R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} で表される無置換アルキル基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に好ましくは炭素数1～6である。これらは直鎖であっても分岐していてもよく、好ましくは直鎖のアルキル基が好ましい。このような無置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-アミル基、*tert*-アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプシル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-オクタデシル基等が挙げられるが、特に好ましくはメチル基もしくはプロピル基である。

【0 1 8 8】

無置換アリール基としては、炭素数6～20のものが好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。上記のアルキル基、アリール基に置換可能な基としては、アルキル基（例えば、メチル基、*n*-プロピル基、*tert*-アミル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、ドデシル基等）、アリール基（例えば、フェニル基等）、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、ア

シルオキシ基（例えば、アセトキシ基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基等）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル基等）などが挙げられる。この置換基が2つ以上あるときは、同じでも異なってもよい。置換アルキル基の総炭素数は、1～20が好ましく、置換アリール基の総炭素数は6～20が好ましい。

【0189】

R_{52} としては、 $-COR_{53}$ （ R_{53} はアルキル基又はアリール基）、 $-CONHR_{53}$ （ R_{53} はアリール基）が好ましい。a、b、cは各繰り返し単位の質量をモル（mol）%で示した値であり、aは40～86モル%、bは0～30モル%、cは0～60モル%の範囲で、 $a+b+c=100$ モル%となる数を表し、特に好ましくは、aが50～86モル%、bが5～25モル%、cが0～40モル%の範囲である。a、b、cの各組成比をもつ各繰り返し単位は、それぞれ同一のもののみで構成されていても、異なるもので構成されていてもよい。

【0190】

本発明で用いることのできるポリウレタン樹脂としては、構造がポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべてのポリウレタンについて、必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ （Mは水素原子、又はアルカリ金属塩基を表す）、 $-N(R_{54})_2$ 、 $-N^+(R_{54})_3$ （ R_{54} は炭化水素基を表し、複数の R_{54} は同じでも異なってもよい）、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合又は付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/gである。

。これら極性基以外に、ポリウレタン分子末端に少なくとも1個ずつ、合計2個以上のOH基を有することが好ましい。OH基は硬化剤であるポリイソシアネートと架橋して3次元の網状構造を形成するので、分子中に多数含むほど好ましい。特に、OH基が分子末端にある方が、硬化剤との反応性が高いので好ましい。ポリウレタンは、分子末端にOH基を3個以上有することが好ましく、4個以上有することが特に好ましい。ポリウレタンを用いる場合は、ガラス転移温度が70～105℃、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.5～100N/mm²が好ましい。

【0191】

本発明で用いることのできる上記一般式〔6〕で表される高分子化合物は、「酢酸ビニル樹脂」桜田一郎編（高分子化学刊行会、1962年）等に記載の一般的な合成方法で合成することができる。

【0192】

これらの高分子化合物をバインダとして単独で用いてもよいし、2種類以上をブレンドして用いてもよい。本発明に係る感光性銀塩含有層（好ましくは感光性層）には上記ポリマーを主バインダとして用いる。ここで言う主バインダとは「感光性銀塩含有層の全バインダの50質量%以上を上記ポリマーが占めている状態」をいう。従って、全バインダの50質量%未満の範囲で他のポリマーをブレンドして用いてもよい。これらのポリマーとしては、本発明に係るポリマーが可溶となる溶媒であれば、特に制限はない。より好ましくはポリ酢酸ビニル、ポリアクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

【0193】

上記バインダに対し架橋剤を用いることにより膜付きがよくなり、現像ムラが少なくなることは知られているが、本発明においては、加えて保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果もある。

【0194】

本発明で用いられる架橋剤としては、従来より感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル

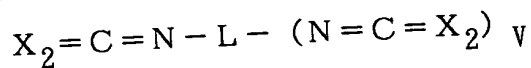
系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用いるが、好ましいのは以下に示すイソシアネート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物又は酸無水物である。

【0195】

好適なものの一つである下記一般式〔7〕で表わされるイソシアネート系及びチオイソシアネート系架橋剤について説明する。

【0196】

一般式〔7〕



式中、Vは1又は2であり、Lはアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルキルアリール基で、V+1個の連結基であり、X₂は酸素又は硫黄原子である。

【0197】

なお、上記一般式〔7〕で表せる化合物において、アリール基のアリール環は置換基を有し得る。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子（例えば、臭素原子又は塩素原子）、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基及びアルコキシ基から選択される。

【0198】

上記イソシアネート系架橋剤は、イソシアネート基を少なくとも2個有しているイソシアネート類及びその付加体（アダクト体）であり、更に、具体的には、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、ベンゼンジイソシアネート類、ナフタレンジイソシアネート類、ビフェニルイソシアネート類、ジフェニルメタンジイソシアネート類、トリフェニルメタンジイソシアネート類、トリイソシアネート類、テトライソシアネート類、これらのイソシアネート類の付加体及びこれらのイソシアネート類と2価又は3価のポリアルコール類との付加体が挙げられる。

【0199】

具体例としては、特開昭56-5535号の10頁～12頁に記載されているイソシアネート化合物を利用することができる。

【0200】

なお、イソシアネートとポリアルコールのアダクト体は、特に層間接着を良くし、層の剥離や画像のズレ及び気泡の発生を防止する能力が高い。かかるイソシアネートは銀塩光熱写真ドライイメージング材料のどの部分に置かれてもよい。例えば支持体中（特に支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる）、感光性層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光性層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。

【0201】

又、本発明において使用することが可能なチオイソシアネート系架橋剤としては、上記のイソシアネート類に対応するチオイソシアネート構造を有する化合物も有用である。

【0202】

本発明において使用される上記架橋剤の量は、銀1モルに対して0.001～2モル、好ましくは0.005～0.5モルの範囲である。

【0203】

本発明において含有させることができるイソシアネート化合物及びチオイソシアネート化合物は、上記の架橋剤として機能する化合物であることが好ましいが、上記の一般式〔7〕において、Vが零（0）、即ち当該官能基を一つのみ有する化合物であっても良い結果が得られる。

【0204】

本発明において架橋剤として使用できるシラン化合物の例としては、特開2001-264930号公報に記載されている一般式（1）又は一般式（2）で表せる化合物が挙げられる。

【0205】

これらの一般式において、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ置換されてもよい直鎖、分枝又は環状の炭素数1～30のアルキル基（メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、シクロアルキル基等）、アルケニル基（プロペニル基、ブテニル基、ノネニル基等）、アルキニル基（アセチレン基、ビスアセチレン基、フ

エニルアセチレン基等)、アリール基又はヘテロ環基(フェニル基、ナフチル基、テトラヒドロピラン基、ピリジル基、フリル基、チオフェニル基、イミダゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基等)を表し、置換基としては電子吸引性の置換基又は電子供与性の置換基いずれをも有することができる。

【0206】

$R_1 \sim R_8$ から選ばれる置換基の少なくとも1つが耐拡散性基又は吸着性基であることが好ましく、特に、 R_2 が耐拡散性基又は吸着性基であることが好ましい。

【0207】

なお、耐拡散性基は、バラスト基とも呼ばれ炭素数が6以上の脂肪族基や炭素数が3以上のアルキル基が導入されているアリール基等が好ましい。耐拡散性は、バインダや架橋剤の使用量によって異なるが、耐拡散性の基を導入することにより、室温状態の分子内の移動距離が抑制され経時での反応を抑制できる。

【0208】

架橋剤として用いることができるエポキシ化合物としては、エポキシ基を1個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。またエポキシ化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常1~10個程度、好ましくは2~4個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量 M_n の特に好ましい範囲は2000~20000程度である。

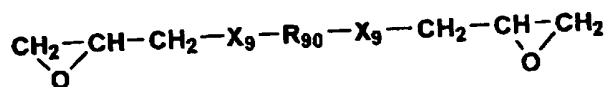
【0209】

エポキシ化合物としては、下記一般式〔8〕で表される化合物が好ましい。

【0210】

【化20】

一般式〔8〕



【0211】

一般式〔8〕において、 R_{90} で表されるアルキレン基の置換基は、ハロゲン原子、水酸基、ヒドロキシアルキル基又はアミノ基から選ばれる基であることが好ましい。また R_{90} で表される連結基中にアミド連結部分、エーテル連結部分、チオエーテル連結部分を有していることが好ましい。 X_9 で表される2価の連結基としては $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NR}_{91}-$ が好ましい。ここで R_{91} は1価の基であり、電子吸引基であることが好ましい。

【0212】

これらのエポキシ化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

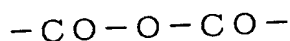
【0213】

エポキシ化合物は、感光性層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光性層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。又、併せて支持体の感光性層と反対側の任意の層に添加することができる。尚、両面に感光性層が存在するタイプの感光材料ではいずれの層であってもよい。

【0214】

酸無水物は、下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも1個有する化合物である。

【0215】



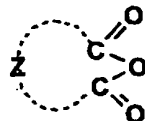
酸無水物はこのような酸無水基を1個以上有するものであればよく、酸無水基

の数、分子量、その他に制限はないが、一般式〔9〕で表される化合物が好ましい。

【0216】

【化21】

一般式〔9〕



【0217】

一般式〔9〕において、Zは単環又は多環系を形成するのに必要な原子群を表す。これらの環系は未置換であってもよく、置換されていてもよい。置換基の例には、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル）、ヒドロキシル基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル）、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾキシ）、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、及びアミノ基が含まれる。置換基としては、ハロゲン原子を含まないものが好ましい。

【0218】

これらの酸無水物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

【0219】

本発明において酸無水物は、感光性層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光性層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。又、前記エポキシ化合物と同じ

層に添加してもよい。

【0220】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源（脂肪族カルボン酸銀塩）、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及び必要に応じて銀の色調を調整する色調剤を通常（有機）バインドマトリックス中に分散した状態で含有していることが好ましい。

【0221】

好適な色調剤の例は、RD17029号、米国特許第4,123,282号、同第3,994,732号、同第3,846,136号及び同第4,021,249号に開示されている。特に好ましい色調剤としては、フタラジノン又はフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組み合わせである。

【0222】

なお、従来医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、レントゲン写真の判読者にとって、よりの確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。ここで冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であることを言う。

【0223】

色調に関しての用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度 D_{min} 及び光学濃度 $D=1.0$ における色相角 h_{ab} により求められる。色相角 h_{ab} は国際照明委員会（CIE）が1976年に推奨した知覚的にほぼ均等な歩度を持つ色空間である $L^*a^*b^*$ 色空間の色座標 a^* 、 b^* を用いて次の式によって求める。

【0224】

$$h_{ab} = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

本発明において、好ましい h_{ab} の範囲は $180^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ であり、更に好ましくは $200^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ 、最も好ましくは $220^\circ < h_{ab} < 260^\circ$ である。

【0225】

本発明においては、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の表面層（感光性層

側、又支持体をはさみ感光性層の反対側に非感光性層を設けた場合にも）に、現像前の取り扱いや熱現像後の画像の傷つき防止のためマット剤を含有することが好ましく、バインダに対し、質量比で0.1～30%含有することが好ましい。

【0226】

マット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイ斯特許第330, 158号等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国の特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英国特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイ斯特許第330, 158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国の特許第3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国の特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0227】

マット剤は平均粒径が0.5～10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは1.0～8.0 μ mである。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマット剤である。

【0228】

ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$\text{変動係数 (\%)} = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

本発明で用いられるマット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0229】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いる支持体の素材としては

、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（例えば、アルミニウム）等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシート又はロールに加工できるものが好適である。従って本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料における支持体としては、プラスチックフィルム（例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム又はポリカーボネートフィルム等）が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては $50\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $70\mu\text{m}$ ～ $180\mu\text{m}$ である。

【0230】

本発明においては帯電性を改良するために、金属酸化物及び／又は導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バック層、感光性層と下引層の間の層などに含まれる。本発明においては、米国特許第5, 244, 773号カラム14～20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0231】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成してもよいが、感光性層の上に少なくとも一層の非感光性層を形成するのが好ましい。例えば、感光性層の上には保護層が、感光性層を保護する目的で、又支持体の反対の面には感光材料間の、或いは感光材料ロールにおいてくっつきを防止する為に、バックコート層が設けられるのが好ましい。これらの保護層やバックコート層に用いるバインダとしては熱現像層よりもガラス転移点が高く、擦り傷や、変形の生じにくいポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが、前記のバインダのなかから選ばれる。なお、ラチチュードを広げる目的で、感光性層を支持体の一方の側に2層以上又は支持体の両側に各1層以上設置することは本発明にとって好ましい態様のひとつである。

【0232】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光性層を透過する光の量又は波長分布を制御するために感光性層と同じ側又は反対の側にフィルター層を形成するか、感光性層に染料又は顔料を含有させることが好ましい。

【0233】

用いられる染料としては、感光材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。例えば、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特開2001-83655号に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料、又スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

【0234】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4,5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。なお、染料としては特開平8-201959号公報に記載の化合物も好ましい。

【0235】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解又は分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば感光性層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成しうることを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が70質量%以下となる前に、上層を設けることである。

【0236】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクス

トリュージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。これらのうちより好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は感光性層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

【0237】

なお、本発明において、塗布銀量は銀塩光熱写真イメージング材料の目的に応じた適量を選ぶことが好ましいが、医療用画像を目的とする場合には、 0.1 g/m^2 以上、 2.5 g/m^2 以下が好ましい。更には 0.5 g/m^2 以上、 1.5 g/m^2 以下が好ましい。当該塗布銀量の内、ハロゲン化銀に由来するものは全銀量に対して $2\% \sim 18\%$ を占めることが好ましい、更には $3 \sim 15\%$ がより好ましい。

【0238】

また本発明において、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子の塗布密度は 1×10^{14} 個/ m^2 以上、 1×10^{18} 個/ m^2 以下が好ましい。更には、 1×10^{15} 個/ m^2 以上、 1×10^{17} 個/ m^2 以下が好ましい。

【0239】

更に、本発明に係る脂肪族カルボン酸銀塩の塗布密度は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子1個当たり、 $1 \times 10^{-17} \text{ g}$ 以上、 $1 \times 10^{-15} \text{ g}$ 以下、更には $1 \times 10^{-16} \text{ g}$ 以上、 $1 \times 10^{-14} \text{ g}$ 以下が好ましい。

【0240】

上記のような範囲内の条件において塗布した場合には、一定塗布銀量当たりの銀画像の光学的最高濃度、即ち、銀被覆量（カバーリング・パワー）及び銀画像の色調等の観点から好ましい結果が得られる。

【0241】

次いで、本発明の画像記録方法及び画像形成方法について説明する。

本発明において、現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温において、像様に露光した銀塩光熱写真ドライイ

イメージング材料を加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（例えば、約100℃～200℃）で十分な時間（一般には約1秒～約2分間）、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を加熱することにより現像することができる。加熱温度が100℃以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、又200℃以上ではバインダが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで脂肪族カルボン酸銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

【0242】

加熱する機器、装置、手段はホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。より好ましくは本発明の保護層の設けられた銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、又熱効率、作業性の点などから好ましく、該面をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0243】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光は、当該感光材料に付与した感色性に対し、適切な光源を用いることが望ましい。例えば、当該感光材料を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ（780nm、820nm）がより好ましく用いられる。

【0244】

本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

【0245】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザ走査中に最も垂直に

近い角度として、好ましくは55度以上、88度以下、より好ましくは60度以上、86度以下、更に好ましくは65度以上、84度以下、最も好ましくは70度以上、82度以下であることをいう。

【0246】

レーザ光が、感光材料に走査されるとき感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は10 μ mである。このようなレーザ走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

【0247】

また、第2の方法として、本発明における露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0248】

縦マルチ化するには、合波による戻り光を利用する、高周波重畳をかけるなどの方法がよい。なお、縦マルチとは露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5nm以上、好ましくは10nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60nm程度である。

【0249】

なお、上述した第1、第2の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；HeNeレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO₂レーザ、COレーザ、HeCdレーザ、N₂レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP₂レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600nm～1200nmの半導体レーザを用いるのが好ましい。なお、レーザ・イ

メージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に走査されるときに該材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として $5\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ 、長軸径として $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であり、レーザ光走査速度は銀塩光熱写真ドライイメージング材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、感光材料毎に最適な値に設定することができる。

【0250】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0251】

実施例 1

《支持体の作製》

濃度0.170に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚み $175\mu\text{m}$ ）の片方の面に、 $0.5\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記下引塗布液Aを用いて下引層aを、乾燥膜厚が $0.2\mu\text{m}$ になるように塗設した。更に、もう一方の面に、同様に $0.5\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液Bを用い、下引層bを、乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように塗設した。

【0252】

その後、複数のロール群からなるフィルム搬送装置を有する熱処理式オープンの中で、 130°C にて15分熱処理を行った。

【0253】

（下引塗布液A）

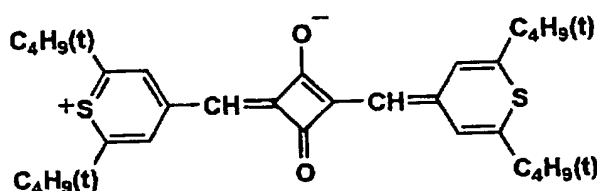
n-ブチルアクリレート30質量%、tert-ブチルアクリレート20質量%、スチレン25質量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート25質量%の共重合体ラテックス液（固形分30%）270g、界面活性剤（UL-1）0.6g及びメチルセルロース0.5gを混合した。更に、シリカ粒子（サイロイド350、富士シリシア社製）1.3gを水100gに添加し、超音波分散機（AL EX Corporation製、Ultrasonic Generator

メチルエチルケトン（以下、MEKと略す）830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5gを添加して溶解した。次に、溶解した液に、0.30gの赤外染料1を添加し、更にメタノール43.2gに溶解したF系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）4.5gとF系活性剤（大日本インク社、メガファッグF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌し、バック面側用の塗布液を調製した。

【0258】

【化23】

赤外染料1



【0259】

このように調製したバック面側の塗布液を、上記記載の下引層b上に乾燥膜厚が3.5μmになるように押し出しコーターにて塗布、乾燥を行った。乾燥温度100℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

【0260】

《感光性層面側の塗布》

(感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製)

〈溶液A1〉

フェニルカルバモイル化ゼラチン

88.3g

化合物(A) (10%メタノール水溶液)

10ml

臭化カリウム

0.32g

水で 5429 ml に仕上げる

<溶液 B 1>

0.67 mol/L 硝酸銀水溶液 2635 ml

<溶液 C 1>

臭化カリウム 51.55 g

沃化カリウム 1.47 g

水で 660 ml に仕上げる

<溶液 D 1>

臭化カリウム 154.9 g

沃化カリウム 4.41 g

塩化イリジウム (1% 溶液) 0.93 ml

水で 1982 ml に仕上げる

<溶液 E 1>

0.4 mol/L 臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量

<溶液 F 1>

水酸化カリウム 0.71 g

水で 20 ml に仕上げる

<溶液 G 1>

56% 酢酸水溶液 18.0 ml

<溶液 H 1>

無水炭酸ナトリウム 1.72 g

水で 151 ml に仕上げる

化合物 (A) : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{17}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ($m+n=5\sim 7$)

特公昭 58-58288 号に記載の混合攪拌機を用いて、溶液 A 1 に、溶液 B 1 の 1/4 量及び溶液 C 1 の全量を、温度 30℃、pAg 8.09 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。1 分後、溶液 F 1 の全量を添加した。この間、pAg の調整を溶液 E 1 を用いて適宜行った。6 分間経過後、溶液 B 1 の 3/4 量及び溶液 D 1 の全量を、温度 30℃、pA

g 8. 0 9 に制御しながら、同時混合法により 1 4 分 1 5 秒かけて添加した。5 分間攪拌した後、4 0 ℃に降温し、溶液 G 1 を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 2 0 0 0 m l を残して上澄み液を取り除き、水を 1 0 L 加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1 5 0 0 m l を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 1 0 L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1 5 0 0 m l を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 H 1 を加え、6 0 ℃に昇温し、更に 1 2 0 分攪拌した。最後に p H が 5. 8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1 1 6 1 g になるように水を添加し、ハロゲン化銀乳剤を得た。

【 0 2 6 1 】

このハロゲン化銀乳剤は、平均粒子サイズ 0. 0 4 0 μ m、粒子サイズの変動係数 1 2 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 2 % の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

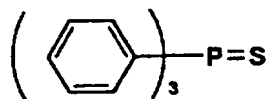
【 0 2 6 2 】

次に、上記ハロゲン化銀乳剤に、硫黄増感剤 S - 5 (0. 5 % メタノール溶液) 2 4 0 m l を加え、更に、この増感剤の 1 / 2 0 モル相当の金増感剤 A u - 5 を添加し、5 5 ℃にて 1 2 0 分間攪拌して化学増感を施した。これを感光性ハロゲン化銀乳剤 A とする。

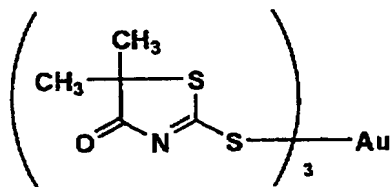
【 0 2 6 3 】

【化 24】

S-5



Au-5



【0264】

(粉末脂肪族カルボン酸銀塩 A の調製)

4720 ml の純水に、ベヘン酸 130.8 g、アラキジン酸 67.7 g、ステアリン酸 43.6 g、パルミチン酸 2.3 g を 80℃ で溶解した。次に、1.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 540.2 ml を添加し、濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃ に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。この脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 55℃ に保ったまま、45.3 g の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤 A と純水 450 ml を添加し 5 分間攪拌した。

【0265】

次に、1 mol/L の硝酸銀溶液 702.6 ml を 2 分間かけて添加し、10 分間攪拌して脂肪族カルボン酸銀塩分散物を得た。その後、得られた脂肪族カルボン酸銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて脂肪族カルボン酸銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が 50 μS/cm になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の脂肪族カルボン酸銀塩を、

気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（株式会社セイシン企業製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により、含水率が0.1%になるまで乾燥して粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aを得た。脂肪族カルボン酸銀塩組成物の含水率測定には、赤外線水分計を使用した。

【0266】

（予備分散液Aの調製）

14.57gのソーシア社製ポリビニルブチラル樹脂B-79をメチルエチルケトン1457gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら、500gの上記粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aを徐々に添加し、十分に混合することにより予備分散液Aを調製した。

【0267】

（感光性乳剤分散液Aの調製）

予備分散液Aを、ポンプを用いてミル内滞留時間が1.5分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ（東レ製トレセラム）を内容積の80%充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX型（VMA-GETZMANN社製）に供給し、ミル周速8m/sにて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液Aを調製した。

【0268】

（各添加液の調製）

〈安定剤液の調製〉

1.0gの安定剤1、0.31gの酢酸カリウムをメタノール4.97gに溶解し安定剤液を調製した。

【0269】

〈赤外増感色素液Aの調製〉

19.2mgの赤外増感色素1、1.488gの2-クロロ安息香酸、2.779gの安定剤2及び365mgの5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールを、31.3mlのMEKに暗所にて溶解し、赤外増感色素液Aを調製した。

【0270】

〈添加液 a の調製〉

銀イオン還元剤としての 1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 5, 5-トリメチルヘキサン (銀イオン還元剤: 化合物 A と称す、添加量は表 1 に記載)、ヒンダードフェノール (例示化合物 3-1、添加量は表 1 に記載) 1.54 g の 4-メチルフタル酸、0.48 g の赤外染料 1 を MEK 110 g に溶解し、添加液 a とした。

【0271】

〈添加液 b の調製〉

3.56 g のカブリ防止剤 2、3.43 g のフタラジンを MEK 40.9 g に溶解し、添加液 b とした。

【0272】

(感光性層塗布液 A の調製)

不活性気体雰囲気下 (窒素 97%) において、前記感光性乳剤分散液 A (50 g) 及び MEK 15.11 g を攪拌しながら 21℃ に保温し、カブリ防止剤 1 (10% メタノール溶液) 390 μ l を加え、1 時間攪拌した。更に臭化カルシウム (10% メタノール溶液) 494 μ l を添加して 20 分攪拌した。続いて、安定剤液 167 ml を添加して 10 分間攪拌した後、1.32 g の前記赤外増感色素液 A を添加して 1 時間攪拌した。その後、温度を 13℃ まで降温して更に 30 分攪拌した。13℃ に保温したまま、バインダ樹脂としてソルーシア社製ポリビニルブチラル樹脂 B-79 を 13.31 g 添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸 (9.4 質量% MEK 溶液) 1.084 g を添加して 15 分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、添加液 a (銀イオン還元剤及びヒンダードフェノールが表 1 に記載した添加量になるように秤量)、1.6 ml の Desmodur N3300 / モーベイ社製の脂肪族イソシアネート (10% MEK 溶液)、4.27 g の添加液 b を順次添加し攪拌することにより感光性層塗布液 A を得た。

【0273】

(表面保護層塗布液の調製)

MEK（メチルエチルケトン）865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB171-15）を96g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社、パラロイドA-21）を4.5g、ビニルスルホン化合物（VSC）を1.5g、ベンゾトリアゾールを1.0g、F系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）を1.0g、添加し溶解した。次に下記マット剤分散液30gを添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

【0274】

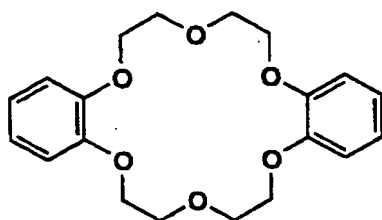
〈マット剤分散液の調製〉

セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB171-15）7.5gをMEK42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム（Speciality Minerals社、Super-Pflex 200）5gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30min分散し、マット剤分散液を調製した。

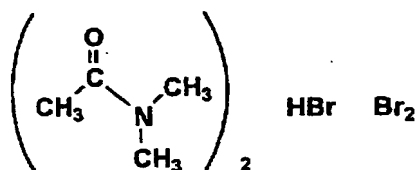
【0275】

【化 25】

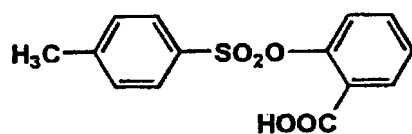
安定剤1



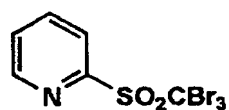
カブリ防止剤1



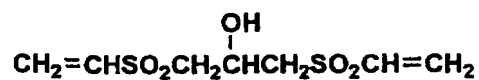
安定剤2



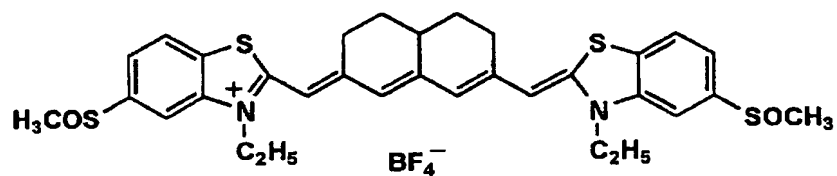
カブリ防止剤2



VSC



赤外増感色素1



【0276】

《試料 1 0 1 の作製》

感光性層塗布液 A と表面保護層塗布液を、公知のエクストルージョン型コーターを用いて、同時に、下引層 a 上に重層塗布することにより銀塩光熱写真ドライイメージング材料である試料 1 0 1 を作製した。塗布は、感光性層が塗布銀量 1.5 g/m^2 、表面保護層が乾燥膜厚で $2.5 \mu\text{m}$ になる様にして行った。その後、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行い、試料 1 0 1 を得た。

【0 2 7 7】

《試料 1 0 2 ～ 1 2 0 の作製》

上記試料 1 0 1 の作製において、感光性層塗布液 A 中の銀イオン還元剤及びヒンダードフェノール（添加液 a 中の銀イオン還元剤及びヒンダードフェノール）を表 1 に記載の化合物及び添加量に変更した以外は同様に、試料 1 0 2 ～ 1 2 0 を作製した。

【0 2 7 8】

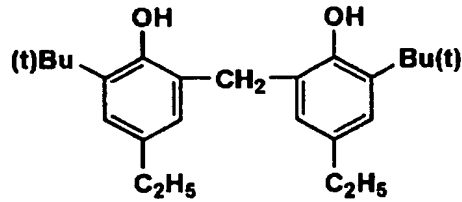
【表1】

試料番号	銀イオン還元剤(α)		ヒンダードフェノール(β)		β/α (モル比)	備考
	種類	添加量 (10^{-3} モル/ m^2)	種類	添加量 (10^{-5} モル/ m^2)		
101	A	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	比較例
102	比較化合物1	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	比較例
103	比較化合物2	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	比較例
104	比較化合物3	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	比較例
105	例示化合物1-1	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
106	例示化合物1-7	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
107	例示化合物1-9	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
108	例示化合物1-15	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
109	例示化合物1-40	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
110	例示化合物1-43	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
111	例示化合物1-43	3.0	例示化合物3-1	0.15	0.0005	本発明
112	例示化合物1-44	3.0	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
113	例示化合物1-44	3.0	例示化合物2-8	90.0	0.30	本発明
114	例示化合物1-44	3.0	例示化合物3-5	3.0	0.01	本発明
115	例示化合物1-45	2.4	例示化合物3-1	3.0	0.01	本発明
116	例示化合物1-45	2.4	例示化合物2-10	120.0	0.40	本発明
117	例示化合物1-48	3.0	例示化合物3-1	0.15	0.0005	本発明
118	例示化合物1-52	3.0	例示化合物3-1	6.0	0.02	本発明
119	例示化合物1-64	2.4	例示化合物3-1	120.0	0.40	本発明
120	例示化合物1-64	2.4	例示化合物3-5	3.0	0.01	本発明

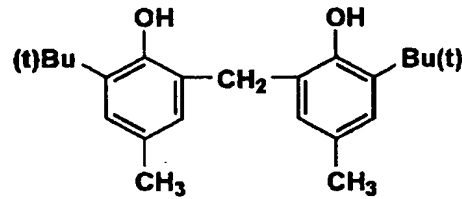
【0279】

【化 2 6】

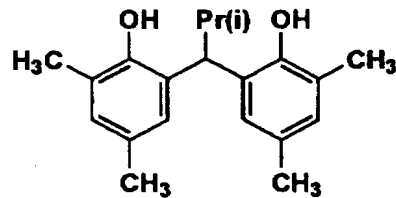
比較化合物1



比較化合物2



比較化合物3



【0 2 8 0】

《露光及び現像処理》

上記のように作製した各試料の感光性層面側から、高周波重畳にて波長 810 nm 及び 814 nm の縦マルチモード化された半導体レーザを露光源とした露光機により、レーザ走査による露光を与えた。この際に、試料の露光面と露光レーザ光の角度を 75 度として画像を形成した。なお、この露光条件は、該角度を 90 度とした場合に比べ、ムラが少なく、且つ予想外に鮮鋭性が良好な画像が得られた。

【0 2 8 1】

その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、試料の表面保護層とドラム表面が接触するようにして、110℃で15秒熱現像処理した。その際、露光及び現像は、23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

【0 2 8 2】

《各特性の評価》

以上のようにして得られた各画像について、下記の各評価を行った。

【0283】

（感度、カブリ濃度及び最高濃度の測定）

各波長による露光により得られた各画像について、マクベス濃度計（TD-904）により濃度測定を行い、横軸：露光量、縦軸：画像濃度からなる特性曲線を作成し、未露光部分よりも1.0高い濃度を与えるのに要する露光量の比の逆数を感度と定義し、更に最小濃度（カブリ濃度）及び最高濃度を測定した。なお、感度及び最高濃度は、810nmの半導体レーザで露光した試料101の感度を100とする相対値で表した。

【0284】

（色相角h a bの測定）

色相角h a bの測定は、現像処理後試料の最小濃度部及び光学濃度1.0の部分をCIEにより規定された常用光源D65を測色用の光源として、2°視野で分光測色計CM-508d（ミノルタ社製）を用いて測定して求めた。

【0285】

（画像保存性の評価）

810nmの半導体レーザで露光して得られた各画像について、下記の方法に従って、最小濃度部及び最高濃度部の画像濃度変化率を測定して、画像保存性を評価した。

【0286】

〈最小濃度部の画像保存性の評価〉

上記の感度、カブリ濃度及び最高濃度の測定方法と同様にして作製した熱現像処理済の各試料を、45℃、55%RHの環境下で、市販の白色蛍光灯を試料表面における照度が500luxとなるように配置し、3日間連続照射を施した。その後、蛍光灯照射済み試料の最小濃度（ D_2 ）と蛍光灯未照射試料の最小濃度（ D_1 ）をそれぞれ測定し、下式より最小濃度変化率（%）を算出し、これを最小濃度部の画像保存性の尺度とした。数値が100に近いほど優れていることを表す。

【0287】

$$\text{最小濃度変化率} = D_2 / D_1 \times 100 (\%)$$

〈最高濃度部の画像保存性の評価〉

上記最小濃度変化率の測定と同様の方法に作製した各試料を、25℃及び45℃の環境下に3日間放置した後、最高濃度の変化を測定し、下式より画像濃度変化率を測定し、それを最高濃度部の画像保存性の尺度とした。数値が100に近いほど優れていることを表す。

【0288】

$$\text{画像濃度変化率} = 45^\circ\text{C 保存試料の最高濃度} / 25^\circ\text{C 保存試料の最高濃度} \times 100 (\%)$$

〈画像保存後の色相角 h a b の測定〉

810nm半導体レーザで露光して得られた試料を、45℃、55%RHの環境下で、市販の白色蛍光灯を試料表面における照度が500Luxとなるように配置し、3日間連続して照射した後、最小濃度部及び光学濃度1.0の部分でCIEにより規定された常用光源D65を測色用の光源として、2°視野で分光測色計CM-508d（ミノルタ社製）を用いて測定して求めた。

【0289】

以上により得られた結果を表2に示す。

【0290】

【表 2】

試料 番号	未処理試料の各特性値						画像保存性(810nm 露光)			備 考
	カブリ濃度 810nm 露光	相対感度		相対最高濃度		色相角 hab 810nm 露光	最小濃度部 (%)	最高濃度部 (%)	色相角 hab	
		810nm 露光	814nm 露光	810nm 露光	814nm 露光					
101	0.220	100	80	100	80	190	150	85	160	比較例
102	0.230	105	80	100	79	190	155	80	160	比較例
103	0.245	105	80	100	80	190	155	75	165	比較例
104	0.245	105	82	100	82	190	160	75	150	比較例
105	0.195	115	99	115	110	210	107	96	210	本発明
106	0.190	117	110	117	110	215	107	95	210	本発明
107	0.195	115	110	115	110	210	106	96	210	本発明
108	0.200	115	109	115	108	255	106	95	250	本発明
109	0.195	115	108	115	110	250	102	95	245	本発明
110	0.175	120	119	120	119	250	102	95	245	本発明
111	0.180	120	115	120	110	210	101	92	210	本発明
112	0.170	125	120	125	121	250	101	96	250	本発明
113	0.185	120	111	115	105	270	101	90	270	本発明
114	0.190	115	107	115	111	255	102	96	260	本発明
115	0.200	135	127	130	127	260	102	96	260	本発明
116	0.200	120	117	120	110	270	101	90	270	本発明
117	0.180	120	107	117	105	210	102	91	210	本発明
118	0.180	120	117	120	115	255	101	97	245	本発明
119	0.195	130	118	110	105	270	101	90	270	本発明
120	0.195	135	129	117	115	245	101	98	240	本発明

【0291】

表 2 より明らかなように、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、

比較例に比べ、感度、最高濃度及びカブリが良好であり、また保存時の光や熱の作用により画像（最高濃度、カブリ）が劣化しにくく、レーザ走査露光機を用いて露光した場合の発振波長の差異（810nmと814nm）による出力画像の感度及び最高濃度が極めて安定している。また、本発明の試料はCIEで規定される色相角 h a b の値も 180° を越え、かつ 270° 未満であり、冷調な画像調子を有し、光や熱に対して画像色調の劣化が著しく小さく、診断画像として適切な出力画像が得られることが判った。

【0292】

【発明の効果】

本発明により、銀色調が良好な冷黒調であり、画像の色味、濃度及びカブリが保存時の光や熱の影響により劣化しにくく、低カブリでありながら感度及び最高濃度が高く、レーザ走査露光機を用いて露光した場合に発振波長の差異に対して出力画像の感度及び最高濃度が極めて安定している銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

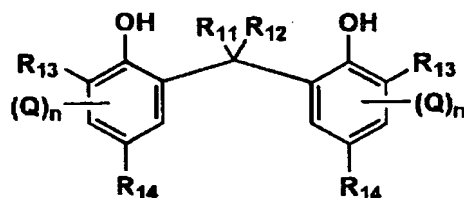
【要約】

【課題】 本発明の目的は、銀色調が冷黒調であり、画像の色味、濃度及びカブリが保存時の光や熱の影響により劣化しにくく、低カブリで感度及び最高濃度が高く、レーザ走査露光機の発振波長の差異に対して出力画像の感度及び最高濃度の安定性が良好な銀塩光熱写真ドライイメージング材料と、それを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することである。

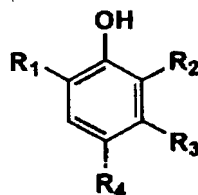
【解決手段】 非感光性有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤、銀イオン還元剤、ヒンダードフェノール及びバインダを含有する感光性層を支持体上に少なくとも一層有し、該銀イオン還元剤が下記一般式（１）で表される化合物であって、かつ該ヒンダードフェノールが下記一般式（２）で表される化合物であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化１】

一般式(1)



一般式(2)



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-265415
受付番号	50201360211
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 9月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月11日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社